BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20.915

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO
ESPECTROSCÓPICO E TERMOANALÍTICO DE
COMPLEXOS DE PICRATOS DE TERRAS RARAS (III)
E AMINOÁCIDOS**

TEREZA DA SILVA MARTINS
Tese de Doutorado

PROF. DR. PAULO CELSO ISOLANI
Orientador

SÃO PAULO
25 de novembro de 2004

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Martins, Tereza da Silva

M386si Síntese, caracterização, estudo espectroscópico e termoanalítico de complexos de picratos de terras raras (III) e aminoácidos / Tereza da Silva Martins. -- São Paulo, 2004.
199p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Isolani, Paulo Celso

1. Terras raras : Química inorgânica 2. Espectroscopia : Terras raras 3. Aminoácido : Bioquímica 4. Análise térmica : Química analítica I. T. II Isolani, Paulo Celso, orientador.

546.4 CDD

"Síntese, caracterização, estudo espectroscópico e termoanalítico de complexos de picratos de terras raras (III) e aminoácidos"

TEREZA DA SILVA MARTINS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Química Inorgânica.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. PAULO CELSO ISOLANI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ - USP

Profa. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ - USP

Prof. Dr. ALCÍDIO ABRÃO
IPEN - USP

Profa. Dra. ELIZABETH BERWERTH STUCCHI
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
25 de NOVEMBRO 2004

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

*“O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem, mas o homem sábio é um
criador de valores que não existem e que ele faz existir”*

(Albert Einstein)

A Deus por me conceder a vida e por seu amor infinito.

*Aos meus queridos pais, José e Evani, pela dedicação,
amor, compreensão e por terem me ensinado que os
conhecimentos só adquirem sentido quando alicerçados
em valores éticos e humanos.*

*Aos meus queridos irmãos: Belamor, Benedito, Dolores,
Jovino e Renata por acreditarem em minha capacidade e
esforço, me incentivando com o amor oferecido a cada
dia, e possibilitando esta conquista tão grandiosa.*

*Ao meu sobrinho e afilhado Robert e minha sobrinha
Gabriela por preencherem minha vida com tanta
alegria.*

*Às minhas avós, tios, tias e primos por serem tão
especiais e apontarem o melhor caminho, estando sempre
acompanhando meus passos.*

Aos meus avós, Jovino e Benedito, in memoriam.

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

*Ao Professor Dr. Geraldo Vicentini (in memoriam) pelos
seus valiosos ensinamentos humanitários e científicos.
Pela orientação inicial desta tese e por acreditar e confiar
no meu trabalho. E principalmente pelo grande carinho
que sempre demonstrou por mim.*

*Ao Prof. Dr. Paulo Celso Isolani por assumir a
orientação desta tese num momento tão difícil para todos
nós, pelo apoio, incentivo, dedicação, conhecimentos
transmitidos, compreensão e pelas sábias sugestões.*

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pelas sugestões, discussões dos resultados de análise térmica e valiosa contribuição para o término deste trabalho;

À Profa. Dra. Wanda de Oliveira pela participação no Exame de Qualificação, trazendo contribuições importantes para esta tese;

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela importante colaboração por ocasião do Exame de Qualificação dessa tese e por ceder seu equipamento para obtenção dos espectros de luminescência;

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão (IPEN-USP) e a Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi (IQ-UNESP-Araraquara) por contribuírem com valiosas sugestões para a finalização deste estudo;

À Profa. Dra. Viktória Klara Lakatos Osório pelo carinho, amizade, sugestões e também pelas contribuições que possibilitaram a finalização deste trabalho;

Ao Ercules Epaminondas Teotonio pela disponibilidade e ajuda na obtenção dos espectros de luminescência;

Ao Laboratório do Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader, em particular a Sandra pela obtenção dos espectros de emissão dos compostos de picratos de terras raras com arginina;

Ao Prof. Dr. Renato Sanches Freire pelas valiosas contribuições, apoio, atenção e sugestões oferecidas para o enriquecimento deste estudo. Pelo incentivo constante ao desenvolvimento de minhas potencialidades e pela amizade;

À Profa. Dra. Ana Maria Passos Felicíssimo pelo carinho e amizade;

Ao Prof. Dr. Adriano Antunes Araújo (UFS) pelas valiosas sugestões e discussões dos resultados iniciais de análise térmica. E principalmente pela amizade e carinho;

À Profa. Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini (IF-USP) e ao Luis C. Cides da Silva pela colaboração e valiosas sugestões no trabalho de incorporação dos compostos de terras raras em sílica mesoporosa ordenada;

À Profa. Dra. Cristina Cunha Carvalho (FACIBA), uma grande amiga, pela amizade que continua apesar da distância;

Aos Profs. Drs. Paulo Olivato, Júlio Zukerman-Schpector (UFSC), Lucildes Pitta Mercure (UNICSUL), Léa Barbieri Zinner (UFRN), Creusa Aparecida Fantin (F. Oswaldo Cruz), Pérola de Castro Vasconcellos, Pedro Miranda Júnior (F. Oswaldo Cruz) e Walcleé de Carvalho Melo (UFPA) pelo convívio e amizade;

À Kiyoe, Perpétua e D. Fátima pela amizade, carinho, agradável convívio e ajuda em todos os momentos;

À todos os meus amigos, principalmente Rosana, Elsa, Wilma, Claudine e Edmundo pelo apoio nos momentos difíceis e incentivo para a busca de meus ideais;

Ao meu primo Cícero e tia Prisolina, que apesar de conhecê-los há pouco tempo, têm demonstrado muito carinho e atenção;

Ao meu Professor de inglês Daniel Ferraz pela compreensão e amizade;

Aos colegas: Thiago, Wellington, Amira, Jean, Denise, Flávia, Eduardo, Claudia, Nara, Daniela, Luciana, Marcelo, Hubert, Marcos, Meri, Antônio, Alfred, Márcio e Omara pelo convívio e momentos de descontração;

À minha amiga Alessandra com quem eu compartilhei momentos de aprendizados e descontração;

À minha cunhada Nádia pelo carinho e apoio no término deste trabalho;

Ao meu cunhado Tiago Lacerda pelo carinho;

Aos funcionários da Central Analítica do Instituto de Química pelos resultados de análise elementar e obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho;

Aos Professores e funcionários do Instituto de Química, principalmente os da Secretaria de Pós- Graduação, pela atenção e serviços prestados;

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e auxílios concedidos;

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho

Os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	xiii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Referências	5
CAPÍTULO 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	6
2.1 Terras Raras: Propriedades e Aplicações	7
2.1.1 Aspectos gerais	7
2.1.2 Propriedades	8
2.1.3 Aplicações	15
2.1.3.1 Industriais	16
2.1.3.1.1 Catálise	17
2.1.3.1.2 Indústria de vidro	19
2.1.3.1.3 Ímãs permanentes	20
2.1.3.1.4 Materiais luminescentes ("fósforos")	21
2.1.3.1.5 Laser	23
2.1.3.2 Biológicas	25
2.1.3.2.1 Imunologia (fluoroimunoensaios)	26
2.1.3.2.2 Medicina: diagnóstico não invasivo (agentes de contrastes)	27
2.2 Aminoácidos	29
2.3 Ácido Pícrico e os Picratos	31
2.4 Referências	33
CAPÍTULO 3. COMPLEXOS DE PICRATOS DE TERRAS RARAS COM L-ARGININA	39
3.1 Arginina	40
3.2 Parte Experimental	41
3.2.1 Preparação dos carbonatos básicos hidratados de terras raras	41
3.2.2 Síntese dos picratos de terras raras	42
3.2.3 Preparação dos compostos de adição	43

3.3	Caracterização e Discussão dos Resultados	44
3.3.1	Aspectos gerais dos compostos de adição	44
3.3.2	Análise elementar	45
3.3.3	Fórmula geral mínima	45
3.3.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	46
3.3.5	Difração de raios X (método do pó)	55
3.3.5.1	Considerações gerais	55
3.3.5.2	Difratogramas de raios X (método do pó) dos complexos	55
3.3.6	Espectroscopia de absorção e emissão na região do visível	61
3.3.6.1	Considerações espectroscópicas sobre os íons terras raras	61
3.3.6.2	As transições hipersensíveis	62
3.3.6.3	Regras de seleção	63
3.3.6.4	Efeitos nefelauxéticos	65
3.3.6.5	Fator de covalência	66
3.3.6.6	Parâmetro de covalência de Sinha	66
3.3.6.7	Algumas considerações sobre os espectros de absorção do íon Nd^{3+}	67
3.3.6.8	Espectro de absorção na região do visível do complexo de neodímio	68
3.3.6.9	Espectros de emissão na região do visível	69
3.3.6.9.1	O caso específico do íon európio	69
3.3.6.10	Espectros de excitação, emissão e tempo de vida do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71
3.3.6.11	Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75
3.3.7	Análise térmica	76
3.3.7.1	Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)	77
3.3.7.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	78
3.3.7.3	Análise térmica da Arg e dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	79
3.3.7.3.1	Análise térmica do ligante (Arg)	80
3.3.7.3.2	Estudo térmico dos sais	82
3.3.7.3.3	Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) dos complexos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	82

3.3.7.3.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos complexos TR(pic) ₃ .2Arg.2H ₂ O	83
3.3.7.3.5	Análise dos resíduos	87
3.4	Referências	90
CAPÍTULO 4. COMPLEXOS DE PICRATOS DE TERRAS RARAS COM L-LISINA		94
4.1	Lisina	95
4.2	Parte Experimental	96
4.2.1	Preparação dos compostos de adição	96
4.3	Caracterização e Discussão dos Resultados	97
4.3.1	Aspectos gerais dos compostos de adição	97
4.3.2	Análise elementar	98
4.3.3	Fórmula geral mínima	98
4.3.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	99
4.3.5	Difratogramas de raios X (método do pó)	105
4.3.6	Espectro de absorção na região do visível do complexo Nd(pic) ₃ .2Lys.2H ₂ O	109
4.3.7	Espectros de excitação, emissão e tempo de vida do complexo Eu(pic) ₃ .2Lys.2H ₂ O	110
4.3.8	Espectros de emissão dos compostos Gd(pic) ₃ .2Lys.2H ₂ O e Tb(pic) ₃ .2Lys.2H ₂ O	113
4.3.9	Análise térmica	115
4.3.9.1	Análise térmica do ligante (L-lisina)	115
4.3.9.2	Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) dos complexos TR(pic) ₃ .2Lys.2H ₂ O	118
4.3.9.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compostos TR(pic) ₃ .2Lys.2H ₂ O	121
4.3.9.4	Análise dos resíduos	121
4.4	Referências	125
CAPÍTULO 5. COMPLEXOS DE PICRATOS DE TERRAS RARAS COM L-LEUCINA		127
5.1	Leucina	128
5.2	Parte Experimental	129
5.2.1	Preparação dos compostos de adição	129

5.3	Caracterização e Discussão dos Resultados	130
5.3.1	Aspectos gerais dos compostos de adição	130
5.3.2	Análise elementar	131
5.3.3	Fórmula geral mínima	131
5.3.4	Condutância eletrolítica molar	131
5.3.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	133
5.3.6	Difratogramas de raios X (método do pó)	140
5.3.7	Espectro de absorção na região do visível do complexo Nd(pic) ₃ .2Leu.5H ₂ O	145
5.3.8	Espectros de excitação, emissão e tempo de vida do composto Eu(pic) ₃ .2Leu.5H ₂ O	146
5.3.9	Espectros de emissão dos compostos Gd(pic) ₃ .2Leu.5H ₂ O e Tb(pic) ₃ .2Leu.5H ₂ O	149
5.3.10	Análise térmica	151
5.3.10.1	Análise térmica do ligante (L-leucina)	151
5.3.10.2	Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) dos complexos TR(pic) ₃ .2Leu.2H ₂ O	153
5.3.10.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	156
5.3.10.4	Análise dos resíduos	156
5.4	Referências	160
	CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES FINAIS	162
6.1	Referências	166
	APÊNDICE A	167
	APÊNDICE B	175
	APÊNDICE C	183
	PROPOSTAS PARA AMPLIAÇÃO DOS ESTUDOS	199
	CURRICULUM VITAE	200

RESUMO

O estudo envolvendo a interação entre picratos de terras raras (III) hidratados e aminoácidos é reportado no presente trabalho. Este estudo consiste na preparação dos compostos de adição entre esses sais e os aminoácidos L-arginina (Arg), L-lisina (Lys) e L-leucina (Leu), bem como a caracterização dos mesmos utilizando várias técnicas físico-químicas e analíticas.

Os compostos foram preparados na relação molar 1:2 entre os respectivos sais hidratados e os ligantes (Arg, Lys e Leu) utilizando rotas de sínteses específicas para cada um desses aminoácidos. Os compostos obtidos são sólidos pouco cristalinos e higroscópicos. Os compostos com Arg e Lys são aparentemente, parcialmente solúveis em água e insolúveis em etanol, metanol, acetonitrila e nitrometano. Os compostos com Leu são aparentemente, solúveis em água, acetona, etanol, metanol, nitrometano, parcialmente solúveis em acetonitrila e comportam-se como não-eletrólitos em soluções de acetona e nitrometano.

As fórmulas gerais dos compostos foram propostas tomando-se como base os teores de terras raras obtidos por análise complexométrica com EDTA e termogravimetria, dos teores de água também obtidos por termogravimetria, além dos teores de C, N e H obtidos por análise elementar. Através da combinação desses resultados foi possível sugerir as seguintes fórmulas gerais: $TR(pic)_3 \cdot 2AA \cdot 2H_2O$ e $TR(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ (TR = La - Lu e Y, pic = picrato, AA = Arg e Lys).

Em todos os compostos, os aminoácidos estão coordenados aos íons terras raras através do átomo de nitrogênio do grupo amino do carbono α e os picratos, pelos menos em parte, estão coordenados de forma bidentada, através do átomo de oxigênio do grupo fenólico e um átomo de oxigênio de um dos grupos orto-nitro, conforme evidenciado por espectros de absorção no infravermelho.

Todos os compostos de lisina são isomorfos entre si. Os compostos $TR(pic)_3 \cdot 2Arg \cdot 2H_2O$ (TR = La - Nd e Gd - Lu) formam uma série isomorfa, porém os compostos $TR(pic)_3 \cdot 2Arg \cdot 2H_2O$ (TR = Sm, Eu e Y) não pertencem a série citada e também não são isomorfos entre si. Os compostos de leucina formam três séries isomorfas. A primeira série corresponde aos compostos dos elementos

La – Nd, a segunda Tb e Gd e a terceira Ho – Lu e Y. Os compostos de Sm, Eu e Dy não pertencem as séries citadas e também não são isomorfos entre si.

Através dos parâmetros obtidos dos espectros de absorção na região do visível dos compostos de neodímio, foi verificado que as ligações metais-ligantes são de baixo caráter covalente.

Os compostos de európio apresentam luminescência à temperatura ambiente e 77 K, já os compostos com térbio não mostram luminescência devido a seu estado emissor estar acima do estado tripleto do ligante, sendo este determinado utilizando o espectro de fosforescência do picrato, no complexo de gadolínio. As características espectrais e o comportamento biexponencial dos compostos de európio mostram que existe a presença de mais de um ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , ou seja, os compostos podem formar estruturas poliméricas.

A estabilidade e o comportamento térmico dos compostos foram estudados por meio das técnicas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A estabilidade térmica dos compostos dentro de cada série é semelhante e comparando os compostos com os três aminoácidos, verifica-se que os compostos com o aminoácido Lys são os mais estáveis e os com Arg os menos estáveis. A decomposição térmica dos compostos com os três aminoácidos é distinta, porém dentro de cada série o processo ocorre de forma similar. Através das curvas termogravimétricas, além de informações quanto à estabilidade e os processos de decomposição térmica, foi possível também determinar a quantidade de moléculas de água, bem como as percentagens dos íons terras raras.

ABSTRACT

A study involving the interaction of rare-earth (III) hydrated picrates and amino acids is reported in this work. The addition compounds with L-arginine (Arg), L-lysine (Lys) and L-leucine (Leu) were prepared and characterized by several common techniques.

The compounds were prepared in the molar ratio 1:2 (hydrated salts : ligands, Arg, Lys and Leu) using specific synthetic routes for each amino acid. The Arg and Lys complexes are partially soluble in water and insoluble in ethanol, methanol, acetonitrile and nitromethane. The Leu complexes are soluble in water, acetone, ethanol, methanol and nitromethane; they are partially soluble in acetonitrile and they are non-electrolytes in acetone and nitromethane.

The general formulae for the complexes, determined by EDTA titrations, elemental analyses and thermogravimetry, are $\text{RE(pic)}_3 \cdot 2\text{AA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{RE(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (RE = La-Lu and Y, pic = picrate, AA = Arg and Lys).

In all compounds, the amino acids are bonded to RE(III) ions through the α -aminogroup nitrogen atom and picrates, at least partially, are coordinated as bidentate ligands, through the phenoxy oxygen and one o-nitrogroup oxygen atom, as evidenced by IR absorption spectra.

The Arg and Lys complexes display only one isomorphous series, but the Leu compounds present three isomorphous series.

Parameters obtained from visible absorption spectra of the Nd complexes indicate that ligand-metal bonds are weakly covalent.

Eu complexes are luminescent, both at room temperature and at 77K. Tb complexes are not luminescent, since their upper emitting state is above the ligand's triplet state. The position of this state was determined by the picrate phosphorescence spectra of the Gd compound. Spectral characteristics, as well as the biexponential decay of Eu luminescence suggest that there is more than one coordination environment around the Eu(III) ion and that these complexes have polymeric structures.

The stability and thermal behavior of these compounds were studied by thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). In the three series of complexes thermal stability is similar, but the Lys complexes are the most stable and the Arg complexes the

least stable ones. Thermal decompositions differ, but in each series the decomposition is similar. From TG curves it was possible also to determine water contents and the RE percent compositions.

LISTA DE FIGURAS

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Figura 1.1	Fluxograma de desenvolvimento do trabalho	
Figura 2.1	Raio atômico dos lantanídeos	10
Figura 2.2	Raio iônico dos íons lantanídeos bivalentes, trivalentes e tetravalentes	11
Figura 2.3	Representação esquemática do processo de transferência de energia para o íon lantanídeo	13
Figura 2.4	Diagrama esquemático dos níveis de energia mostrando os caminhos possíveis de dissipação de energia em complexos de terras raras; $\rightarrow$ transição radiativa, $\rightarrow$ transição não radiativa	14
Figura 2.5	Mecanismo de luminescência. A é o ativador no estado fundamental; A*, ativador no estado excitado; R, processo radiativo (luminescência); NR, processo não radiativo (calor)	21
Figura 2.6	Mecanismo de transferência de energia de um centro sensibilizador (S) para um centro ativador (A). S é o sensibilizador no estado fundamental; S*, sensibilizador no estado excitado; TE, transferência de energia; NR, processo não radiativo; A ₁ * e A ₂ *, estados excitados do ativador; A, ativador no estado fundamental	22
Figura 2.7	Mecanismo da emissão laser do cristal Nd:YAG. E é a energia, N1, N2, N3 e N4 estão representando os níveis de energia do íon neodímio	24
Figura 2.8	Fórmula geral dos aminoácidos na sua forma não-ionizada (a) e na sua forma zwitteriônica (b)	30
Figura 2.9	Fórmula estrutural do ácido pícrico (a) e do íon picrato (b)	31
Figura 3.1	Fórmula estrutural da arginina	40
Figura 3.2	Fluxograma de preparação dos carbonatos básicos de TR(III)	42
Figura 3.3	Fluxograma de preparação dos picratos de terras raras (III) hidratados	43
Figura 3.4	Fluxograma de preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados com L-arginina	44
Figura 3.5	Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico registrado em pastilhas de KBr	51
Figura 3.6	Espectro de absorção na região do infravermelho da L-arginina registrado em Nujol	51

Figura 3.7	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	52
Figura 3.8	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	52
Figura 3.9	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	53
Figura 3.10	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	53
Figura 3.11	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = Sm, Eu e Y)	56
Figura 3.12	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La, Ce, Pr, Nd, Gd e Tb)	57
Figura 3.13	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = Dy - Lu)	58
Figura 3.14	Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido no estado sólido à temperatura ambiente	69
Figura 3.15	Espectro de excitação do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}}=611\text{nm}$	72
Figura 3.16	Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}}=394\text{ nm}$	73
Figura 3.17	Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77K, $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{ nm}$	73
Figura 3.18	Curva de decaimento radiativo da emissão originada em $^5\text{D}_0$ do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298 K)	74
Figura 3.19	Curva de decaimento radiativo da emissão originada em $^5\text{D}_0$ do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77 K	74
Figura 3.20	Espectro de emissão do composto $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$	75
Figura 3.21	Espectro de emissão do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}}= 395\text{ nm}$	76

- Figura 3.22** Curvas TG/DTG e DSC da Arg obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 2 mg 81
- Figura 3.23** Curvas DSC da Arg a) obtida após aquecimento à $227 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento até temperatura ambiente e b) sem interrupção do aquecimento, em ambos os casos, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg 81
- Figura 3.24** Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG) e nitrogênio (DSC) (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg 84
- Figura 3.25** Curvas TG/DTG do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg 84
- Figura 3.26** Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg 85
- Figura 3.27** Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg 85
- Figura 3.28** Difrátograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900°C em mufla 88
- Figura 3.29** Difrátograma de raios X do La_2O_3 (99,9% de pureza), calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 88
- Figura 3.30** Difrátograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla 89
- Figura 3.31** Difrátograma de raios X do Lu_2O_3 (99,9% de pureza), calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 89
- Figura 4.1** Fórmula estrutural da lisina 95
- Figura 4.2** Fluxograma de preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados com o aminoácido L-lisina 97

Figura 4.3.	Espectro de absorção na região do infravermelho da L-lisina, obtido utilizando pastilha de KBr	100
Figura 4.4	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr	102
Figura 4.5	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr	102
Figura 4.6	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Ho(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr	103
Figura 4.7	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Yb(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr	103
Figura 4.8	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La - Gd)	105
Figura 4.9	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = Tb - Lu e Y)	106
Figura 4.10	Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot \text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido no estado sólido à temperatura ambiente	109
Figura 4.11	Espectro de excitação do composto $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}}=611\text{nm}$	111
Figura 4.12	Espectro de emissão do composto $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}}=394\text{ nm}$	112
Figura 4.13	Espectro de emissão do composto $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura do nitrogênio líquido (77K), $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{ nm}$	112
Figura 4.14	Curva de decaimento radiativo da emissão originada em $^5\text{D}_0$ do composto $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura do nitrogênio líquido (77K)	113
Figura 4.15	Espectro de emissão do composto $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$	114

- Figura 4.16** Espectro de emissão do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298 K), $\lambda_{\text{exc}}=395 \text{ nm}$ 114
- Figura 4.17** Curvas TG/DTG e DSC da L-lisina obtidas sob atmosfera dinâmica ar (50 mL min^{-1}) (TG/DTG) e N_2 (100 mL min^{-1}) (DSC), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 2,4 mg 116
- Figura 4.18** Curvas DSC da L-lisina obtidas sob atmosfera dinâmica N_2 (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 2,4 mg. Curva (a) obtida com aquecimento normal até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e curva (b) obtida após o aquecimento até $155 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 117
- Figura 4.19** Curvas DSC da L-lisina obtidas aquecendo até $155 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriando a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), reaquecendo e resfriando o sistema novamente (registrando o resfriamento) (b), sob atmosfera dinâmica N_2 (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 5,3 mg 117
- Figura 4.20** Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg 118
- Figura 4.21** Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra de 1,4 mg e atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min^{-1}) 119
- Figura 4.22** Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de 2,3 mg 120
- Figura 4.23** Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de 1,4 mg 120
- Figura 4.24** Difrátograma de raios X do resíduo do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900°C em mufla 122
- Figura 4.25** Difrátograma de raios X do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) puro (99,9%), calcinado na mufla a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 122

Figura 4.26	Difratograma de raios X do resíduo do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900°C em mufla	123
Figura 4.27	Difratograma de raios X do óxido de érbio (Er_2O_3) puro (99,9%), calcinado na mufla a 900°C	123
Figura 5.1	Fórmula estrutural da leucina em sua forma zwitteriônica	128
Figura 5.2	Fluxograma de preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados com L-leucina	130
Figura 5.3	Espectro de absorção na região do infravermelho da L-leucina, obtido utilizando pastilhas de KBr	136
Figura 5.4	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr	136
Figura 5.5	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr	137
Figura 5.6	Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	137
Figura 5.7	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr	138
Figura 5.8	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = La - Nd)	140
Figura 5.9	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Gd e Tb)	141
Figura 5.10	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Ho – Lu e Y)	141
Figura 5.11	Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Sm, Eu e Dy)	142
Figura 5.12	Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido no estado sólido à temperatura ambiente	145
Figura 5.13	Espectro de excitação do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}}=613\text{ nm}$	147
Figura 5.14	Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}}=394\text{ nm}$	147
Figura 5.15	Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77K, $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{ nm}$	148

- Figura 5.16** Curva de decaimento radiativo da emissão originada em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrada à temperatura ambiente 148
- Figura 5.17** Curva de decaimento radiativo da emissão originada em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrada a 77K 149
- Figura 5.18** Espectro de emissão do composto $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77K, $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ 150
- Figura 5.19** Espectro de emissão do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$ 150
- Figura 5.20** Curvas TG/DTG e DSC da L-leucina, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1} , TG e 100 mL min^{-1} , DSC), cadinho de platina e massa de amostra de 4,7 mg (TG), cápsula de alumínio parcialmente fechada e massa de 1,3 mg (DSC) 152
- Figura 5.21** Curva DSC da L-leucina, obtida utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}), cápsula de alumínio aberta com massa de 1,0 mg 152
- Figura 5.22** Curvas TG/DTG do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar (50 mL min^{-1}) e cadinho de platina com massa de amostra de 1,6 mg 154
- Figura 5.23** Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atm. ar (50 mL min^{-1}) (TG) e N_2 (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina e massa de amostra de 2,3 mg (TG), cápsula de alumínio parcialmente fechada e massa de 1,6 mg (DSC) 155
- Figura 5.24** Curvas TG do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $\sim 1,5 \text{ mg}$ 155
- Figura 5.25** Difratoograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla 157

Figura 5.26	Difratograma de raios X do óxido de praseodímio padrão (99,9% de pureza), calcinado em mufla a 900 °C	157
Figura 5.27	Difratograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900°C em mufla	158
Figura 5.28	Difratograma de raios X do óxido de érbio padrão (99,9% de pureza), calcinado em mufla a 900 °C	158
Figura 6.1	Comparação dos parâmetros obtidos dos espectros de absorção na região do visível dos compostos de neodímio	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Configuração eletrônica e estado de oxidação das terras raras	9
Tabela 3.1	Valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio, íon terra rara, água e óxidos para os compostos de adição de fórmula geral $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}$	46
Tabela 3.2	Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, L-arginina e dos complexos $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La – Lu e Y)	54
Tabela 3.3	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares dos compostos de adição $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La – Nd e Gd-Lu)	59
Tabela 3.4	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}$ (TR = Sm, Eu e Y)	61
Tabela 3.5	Regras de seleção para as transições eletrônicas	64
Tabela 3.6	Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido à temperatura ambiente ($\cong 294\text{K}$)	68
Tabela 3.7	Luminescência característica das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ para complexos de Eu (III) em solução	70
Tabela 3.8	Resultados obtidos das curvas TG/DTG e DSC para os compostos $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}$	86
Tabela 4.1	Valores calculados e experimentais das porcentagens de C, H, N, TR, água e óxidos para os compostos de adição de fórmula geral $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$	99
Tabela 4.2	Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, L-lisina (Lys) e dos complexos $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$	104
Tabela 4.3	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La – Lu e Y)	107
Tabela 4.4	Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$	109

Tabela 4.5	Resultados obtidos das curvas TG/DTG e DSC para os compostos $\text{TR(pic)}_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$	124
Tabela 5.1	Valores calculados e experimentais das porcentagens de C, H, N, água, óxidos e medidas de condutância eletrolítica molar para os compostos de adição de fórmula $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$	135
Tabela 5.2	Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, L-leucina (Leu) e dos complexos $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$	139
Tabela 5.3	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$ (TR = La – Nd)	142
Tabela 5.4	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Gd e Tb)	143
Tabela 5.5	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$ (TR=Sm, Eu e Dy)	143
Tabela 5.6	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Ho – Lu e Y)	144
Tabela 5.7	Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, à temperatura ambiente ($\cong 294\text{ K}$)	145
Tabela 5.8	Resultados obtidos das curvas TG/DTG ^a e DSC ^b para os compostos $\text{TR(pic)}_3.2\text{Leu}.5\text{H}_2\text{O}$	159

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Capítulo 1

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

1.2. Objetivos

1.3. Referências

1.1. Introdução

O interesse em aplicar terras raras na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na obtenção de substâncias biologicamente ativas tem despertado muita atenção devido às suas propriedades, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são amplamente utilizados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, podendo substituir os íons cálcio, bem como outros íons, tais como Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III) e fornecer informações sobre esses materiais e os processos químicos ocorridos neles^{1,2}. As terras raras podem ser utilizadas nestes sistemas, pois além de possuir propriedades espectroscópicas e magnéticas ímpares, são consideradas pouco tóxicas^{1,2}.

Os aminoácidos são de profundo interesse biológico, porque eles participam em muitos processos bioquímicos, essenciais para os sistemas vivos. As interações “in vivo” de aminoácidos com íons metálicos de transição são de grande importância biológica. Assim, as interações metal-aminoácidos têm sido extensivamente estudadas, devido às proteínas possuírem os mesmos tipos de grupos doadores. Desta forma, estas interações podem, portanto servir como modelos simples para reações metal-proteína¹⁻³.

Os aminoácidos, em geral, possuem átomos de oxigênio e de nitrogênio através dos quais são feitas as ligações. As terras raras trivalentes apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas altamente favoráveis ao estudo das interações com aminoácidos, os quais poderão ser utilizados como modelos para outros sistemas biológicos envolvendo proteínas, que são sistemas muito mais complexos³⁻¹⁰.

Os picratos de terras raras (III), sendo o ânion picrato muito volumoso, possuindo vários modos de coordenação e por conterem um grande número de moléculas de água, facilitam a troca dessas moléculas por outros ligantes num processo que ocorre com grande aumento de entropia; além disso, esse ânion apresenta absorvidade molar alta e atua como uma excelente “antena” absorvendo energia e transferindo-a eficientemente para os íons terras raras que apresentam luminescência. Em vista do exposto, entendemos ser de grande importância verificar a interação desses sais com os aminoácidos.

1.2. Objetivos

Em virtude da potencialidade das terras raras e a grande importância biológica dos aminoácidos, iniciaram-se no mestrado⁸⁻⁹, estudos que envolvem a interação de picratos de terras raras com essas moléculas como ligante, visando contribuir para a química de coordenação desses metais em sistemas biológicos. Por isso o objetivo do presente trabalho é dar continuidade a esta investigação num estudo que envolve a síntese, caracterização, estudo espectroscópico e termoanalítico dos complexos obtidos.

A Figura 1.1 apresenta o fluxograma de desenvolvimento deste trabalho, no qual são mostradas todas as etapas envolvidas no estudo, bem como o objetivo de cada técnica utilizada.

Figura 1.1. Fluxograma de desenvolvimento do trabalho

1.3. Referências

1. Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*; Elsevier: New York, 1989.
2. Elbanowski, M.; Makowska, B.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *99*, 85.
3. Kalman, B.; *Biocoordination Chemistry: coordination equilibria in biologically active systems*; Ellis Horwood Limited: England, 1990.
4. Sabio-Rey, E. F.; García-Barros, J.; Bernatte-García, A.; Díaz-Díez, M. A.; Bernatte-García, M. J.; *Thermochim. Acta* **1999**, *342*, 85.
5. Yan, C.; Zhang, Y.; Li, B.; Jin, T.; Xu, G.; *Polyhedron*, **1996**, *15*, 2895.
6. Laila, H.; Abdel-Rahman; Battaglia, L.P.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 327.
7. Tominaga, T.T.; Imasato, H.; Nascimento, O.R.; Tabak, M.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *315*, 217.
8. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; Araújo, M. P. B. M.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd* **2002**, *344*, 75.
9. Martins, T. S.; *Síntese, caracterização e estudo térmico dos complexos de picratos de lantanídeos hidratados com glicina*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Paulo, 2001.
10. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; da Silva S. M.; Matos, J. R.; Isolani, P. C.; Vicentini, G. *J. Sol. State Chem.* **2003**, *171*, 212.

Capítulo 2

2. Considerações Gerais

2.1. Terras Raras: Propriedades e Aplicações

Martins, T. S. e Isolani, P. C.; Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas; Química Nova, 2004 (no prelo)

2.2. Aminoácidos

2.3. Ácido Pícrico e os Picratos

2.4. Referências

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Terras Raras: Propriedades e Aplicações

2.1.1. Aspectos gerais

As terras raras, para as quais se utiliza o símbolo TR, correspondem aos elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$) entre os quais se inclui o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). Segundo recomendações da IUPAC¹ usam-se os termos lantanídeos (Ln) para designar os elementos do **La** ao **Lu** e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o **Sc** e o **Y**.

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm)^{2,3}.

O primeiro elemento das terras raras descoberto foi o cério, em 1751, pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecido como gadolinita), em uma pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo². Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas⁴⁻⁹.

2.1.2. Propriedades

As inúmeras aplicações das terras raras são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas.

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica (Tab. 2.1). Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$).

Dos estados de oxidação (Tab. 2.1), o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+III) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Praseodímio, neodímio, térbio e disprósio, também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podem ser não estequiométricos)^{3,7}.

Tabela 2.1. Configuração eletrônica e estado de oxidação das terras raras^{3,7}

Número atômico	Elemento (símbolo)	Configuração eletrônica		Estados de oxidação ¹		
		TR ⁰	TR ³⁺			
21	Escândio (Sc)	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]3d ⁰		+ III	
39	Ítrio (Y)	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]4d ⁰		+III	
57	Lantânio (La)	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰		+III	
58	Cério (Ce)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	(+II)	+III	+IV
59	Praseodímio (Pr)	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²		+III	(+IV)
60	Neodímio (Nd)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	(+II)	+III	(+IV)
61	Promécio (Pm)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴		+III	
62	Samário (Sm)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	(+II)	+III	
63	Európio (Eu)	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	+II	+III	
64	Gadolínio (Gd)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷		+III	
65	Térbio (Tb)	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸		+III	(+IV)
66	Disprósio (Dy)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹		+III	(+IV)
67	Hólmio (Ho)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰		+III	
68	Érbio (Er)	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹		+III	
69	Túlio (Tm)	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	(+II)	+III	
70	Itérbio (Yb)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	+II	+III	
71	Lutécio (Lu)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴		+III	

¹ Estados de oxidação instáveis ou de existência duvidosa estão representados em parênteses

Como já mencionado, os lantanídeos se caracterizam pela química dos elementos no estado de oxidação (+III). Nos compostos com esses íons trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico^{3,7}.

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente

pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Por exemplo, como consequência dessa contração a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série^{3,7}. Os raios atômicos e iônicos dos lantanídeos são apresentados nas Figuras 2.1 e 2.2, respectivamente; observa-se um aumento do raio atômico dos elementos Eu e Yb, a explicação para esta anomalia é que estes elementos contribuem com dois elétrons para a ligação metálica. Devido à contração lantanídica o ítrio está incluído entre os lantanídeos, pois possui raio iônico (0,900Å) entre o do Ho³⁺ (0,901Å) e Er³⁺ (0,890Å) e propriedades químicas semelhantes a estes elementos.

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln³⁺ são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln³⁺ são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns^{3,7,8}.

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson⁹ como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

Figura 2.1. Raio atômico dos lantanídeos

Figura 2.2. Raio iônico dos íons lantanídeos bivalentes, trivalentes e tetravalentes

Os íons TR^{3+} são paramagnéticos com exceção dos íons Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} que são diamagnéticos. Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência em geral, é devida às transições $f - f$. Como os elétrons $4f$ são internos só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes. Em consequência, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas. Essas transições $f - f$ são proibidas (regra de Laporte) por isso, suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milissegundos. Embora a perturbação ocasionada pelo campo ligante seja pequena, existem alguns efeitos que são observados nos espectros dos íons lantanídeos coordenados, por exemplo, pequenos deslocamentos das bandas, geralmente para comprimentos de onda maiores; desdobramento das bandas e variações na intensidade das bandas. Devido a esta perturbação, a espectroscopia eletrônica dos lantanídeos (absorção e emissão) pode ser usada para investigar o ambiente químico ao redor do íon atuando como uma sonda espectroscópica^{2,3,7}.

Transições ópticas $4f - 5d$ também são possíveis e originam bandas muito mais intensas que as transições tipo $f - f$, mas essas bandas são geralmente

muito largas. A luminescência do Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição^{3,7}.

Outras transições que também são possíveis são as de transferência de carga; neste tipo de transição ocorre uma transferência de um dos elétrons do ligante para o metal e esta transferência é mais provável quando o metal estiver num estado de oxidação elevado, ou quando o ligante tiver propriedades redutoras. A energia dessa transição vai depender da natureza do ligante e do íon em questão. Transições de transferência de carga geralmente dão cores muito intensas; como exemplos podemos citar a cor amarela forte das soluções de Ce^{4+} e a coloração vermelho-sangue do Sm^{2+} ambas decorrentes de transição de transferência de carga³.

As transições $f - f$ são as transições mais estudadas e úteis do espectro eletrônico dos íons lantanídeos. Essas transições ocorrem geralmente na região do visível mas podem também ocorrer em outras regiões espectrais, assim como na região do ultravioleta e do infravermelho⁷.

A luminescência dos íons lantanídeos tem despertado muita atenção e tem atraído muitos pesquisadores, sendo ela muito importante em várias áreas, tanto na química, física como na biologia.

A luminescência é a emissão de radiação eletromagnética por sistemas excitados através de processos que não incluem a energia térmica. A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, porque os íons lantanídeos não têm absorvidades molares altas; então, usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo que emite sua luminescência (Fig. 2.3). Deste modo, ocorre uma transferência de energia do ligante ao íon metálico central. Na linguagem dos espectroscopistas este efeito é conhecido como “efeito antena”. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo⁷.

Figura 2.3. Representação esquemática do processo de transferência de energia para o íon lantanídeo

Um dos mecanismos de luminescência propostos é um mecanismo para compostos que contêm ligantes orgânicos. Este mecanismo foi proposto por Whan e Crosby¹⁰⁻¹², está descrito abaixo e esquematizado na Figura 2.4.

1. O elétron que se encontra situado no estado fundamental, singleto (S_0) do ligante é inicialmente excitado para o estado singleto superior (S_1^*), [$S_0 \rightarrow S_1^*$].
2. A dissipação desta energia absorvida pelo elétron pode ocorrer de várias formas:
 - a) transição direta do estado excitado (S_1^*) ao estado fundamental (S_0), havendo uma fluorescência do ligante;
 - b) o estado excitado (S_1^*) pode transferir sua energia a um outro estado excitado tripleto (T_1^*), e este, por sua vez, sofrer uma transição direta ao estado fundamental (S_0), [$T_1^* \rightarrow S_0$], resultando numa fosforescência molecular, ou através de um processo não radiativo transferir energia do estado tripleto (T_1^*) para um estado excitado do cátion;
 - c) o íon metálico pode perder energia por processos não radiativos sucessivos até atingir o estado fundamental, ou por processo radiativo atingir o estado fundamental, dando origem às linhas de emissão características (luminescência)^{7,10-12}.

Para que se possa obter a linha de emissão característica de um íon terra rara é necessário excitar o nível emissor, que na Figura 2.4, corresponde à letra d. Para que isso ocorra, faz-se necessário que o estado tripleto de energia mais baixa do complexo tenha energia próxima ou superior ao do nível de ressonância do íon metálico¹⁰⁻¹².

Figura 2.4. Diagrama esquemático dos níveis de energia mostrando os caminhos possíveis de dissipação de energia em complexos de terras raras; → transição radiativa, → transição não radiativa

Os íons lantanídeos trivalentes podem ser divididos em três classes distintas: segundo mecanismo de Whan e Crosby baseados nas propriedades emissoras^{7,10-12}:

- íons que não apresentam luminescência: La^{3+} ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$). Para o La^{3+} e Lu^{3+} , as suas configurações eletrônicas impossibilitam a ocorrência das transições $f \rightarrow f$; já para o Gd^{3+} , seu estado excitado de energia mais baixa está acima do estado tripleto do ligante não ocorrendo transferência de energia do ligante para o Gd^{3+} e por isso não apresenta transições na região do visível e infravermelho próximo;
- íons com fraca luminescência: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . As pequenas diferenças de energia entre os níveis aumentam a probabilidade de dissipação da mesma por processos não radiativos;
- íons que apresentam forte luminescência: Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . Esta forte luminescência é justificada devido ao maior espaçamento existente entre o nível fundamental do íon e aquele excitado de menor energia, diminuindo a probabilidade de dissipação de energia de forma não radiativa e também por

esse estado emissor estar próximo em energia (em ressonância) do nível tripleto dos ligantes estudados.

No mecanismo descrito anteriormente trata-se normalmente de processos de relaxação radiativa e não radiativa intramolecular. Outro mecanismo para compostos que não contêm ligantes orgânicos que absorvem na região do ultravioleta foi proposto por Blasse e colaboradores. Neste mecanismo o processo de transferência de energia é intermolecular e ocorre quando uma espécie é ativada pela desativação da outra. Esse processo ocorre nos materiais luminescentes denominados “fósforos” e será mostrado em um item posterior onde serão descritas as aplicações dos materiais luminescentes¹³.

2.1.3. Aplicações

A industrialização das terras raras teve início com a fabricação de camisas de lampiões. Com o passar do tempo suas propriedades foram tornando-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de “mischmetal” para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas^{5,14,15}.

Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras passaram a ganhar novos usos e hoje em dia o universo de suas aplicações é muito abrangente sendo utilizadas como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, “fósforos” na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, etc.^{5,14-24}.

O interesse em aplicar as terras raras na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas tem aumentado. As terras raras são usadas principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, por exemplo, em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e animais; como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de RMN (ressonância magnética nuclear)²⁴.

As terras raras têm as mais diversificadas aplicações e não é objetivo deste trabalho fazer uma revisão completa, pois seria impraticável, mas sim mostrar algumas aplicações já estabelecidas para estes elementos e suas potencialidades.

2.1.3.1. Industriais

As primeiras aplicações das terras raras foram 100 anos após a descoberta das primeiras terras raras (Y e Ce), aproximadamente em 1800. A história industrial desses elementos se iniciou com o desenvolvimento por Carl Auer von Welsbach de um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Welsbach, sabendo que muitos óxidos brilham fortemente sob aquecimento, tentou encontrar alguns óxidos adequados os quais incandesceriam em contato com a chama. Após examinar várias misturas de óxidos verificou que o melhor resultado era dado pela mistura de 99% de óxido de tório e 1% de óxido de cério. Suas idéias e técnicas foram patenteadas em 1891^{5,14-16}.

Com a fabricação das camisas de lampiões a gás surgiu uma nova indústria química de recuperação do tório da monazita e com a recuperação do tório originou-se um subproduto de material de terras raras: o “mischmetal”, com composição típica La ~ 25%, Ce ~ 50%, Pr ~ 6%, Nd ~ 15%, Fe ~ 3% e 1% de impurezas como Si e Pb. “Mischmetal” é uma liga obtida fazendo-se a eletrólise da mistura de cloretos de terras raras a ≈ 850 °C. Seu ponto de fusão não é muito definido mas está na faixa de 800 °C. É um redutor forte comparável ao magnésio, reage com água quente e também forma oxissulfetos quando exposto ao ar¹⁴.

Com o “mischmetal” aumentaram as aplicações das terras raras na indústria e até o início do século XX a utilização das terras raras era quase que somente como matéria prima para a produção de “mischmetal”¹⁵.

A primeira aplicação do “mischmetal” foi na produção de pedras para isqueiro, patenteada em 1903; a composição da liga é de $\approx 65\%$ “mischmetal” e $\approx 35\%$ de ferro¹⁵. Devido à alta quantidade de cério pirofórico este material metálico queima rapidamente numa forma finamente dividida quando é raspado; fragmentos removidos da superfície são suficientemente aquecidos para incendiar o gás

inflamável. Este princípio foi usado mais tarde para os isqueiros de charutos e atualmente para os isqueiros a gás mais modernos^{14, 15}.

Uma das maiores aplicações do “mischmetal” é em metalurgia. Por exemplo, quando adicionado a ligas de magnésio estas passam a ter propriedades mecânicas muito melhores, tais como: alto poder de tensão e boa resistência a altas pressões. Ligas deste tipo são utilizadas em componentes aeronáuticos, em motores de aviões a jato e em componentes de cápsulas espaciais e satélites, operando a temperaturas superiores a 200 °C. Pequenas quantidades de “mischmetal” adicionadas ao ferro fundido acarretam melhora na qualidade da liga. Com isso, este ferro passa a ter melhor resistência ao choque, maior força e ductilidade. O ferro fundido obtido nestas condições é usado na fabricação de tubos de pressão e componentes automobilísticos. No entanto, o maior uso do “mischmetal” é como aditivo para tratamento do aço. Sua adição ao aço elimina impurezas de enxofre e oxigênio por causa da alta afinidade dos lantanídeos por esses elementos. O maior uso deste aço é na fabricação de chapas e em encanamentos para gases e óleos^{14,15}.

O “mischmetal” também é usado na fabricação de baterias recarregáveis do tipo hidreto de níquel metálico (que apresentam alta capacidade e tempo de vida longo) e em síntese orgânica (reações tipo Barbier, Grignard e Reformatsky)^{14,17}.

2.1.3.1.1. Catálise

Até os anos 80 uma das maiores aplicações das terras raras era em catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos¹². Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, as terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas)^{18,21-24}.

Catalisadores automotivos

No tratamento de emissões automotivas, o óxido de cério (também conhecido como céria, que é um sólido não estequiométrico de duas fases, composto de

óxido de Ce^{3+} e Ce^{4+}) é o mais utilizado devido às suas propriedades de oxirredução, alta mobilidade de oxigênio e também por ser um estabilizador^{18,21,24}.

Catalisadores para tratamento de emissões automotivas são conhecidos como catalisadores do tipo três vias (“three way”); estes são usados atualmente na maioria dos carros para diminuir o nível de emissões poluentes (CO , NO_x e hidrocarbonetos). Seu funcionamento nos escapamentos dos automóveis é o seguinte: o catalisador é montado dentro de uma carcaça de aço inoxidável dando origem ao “conversor catalítico”. Este é constituído por um suporte de cerâmica (corderita) na forma de colméia. Neste suporte é depositado o material catalítico composto por alumina de alta área específica, sobre a qual são adicionados os elementos ativos platina, paládio, ródio, o promotor óxido de cério e os estabilizadores estruturais níquel, zircônio, bário e o óxido de lantânio. As principais reações que ocorrem são as reações de oxidação do CO e hidrocarbonetos e redução do NO :

Esquema 1

Essas reações são realizadas de forma simultânea e é necessário manter a relação entre os poluentes e o oxigênio próximo ao ponto estequiométrico. Então, a céria também tem a função de fornecer oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura está com falta de oxigênio e quando está com excesso de oxigênio esta é reoxidada (Esquema 2). Além dessas funções, a adição da céria evita que os catalisadores percam a eficiência em altas temperaturas, pois ela inibe as transições de fase da alumina^{18,21,24}.

Esquema 2

Craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas)

Zeólita é um aluminossilicato cristalino com estrutura tridimensional formada pela associação de tetraedros de silício (SiO_4) e alumínio (AlO_4), ligados uns aos outros pelos átomos de oxigênio. As zeólitas são consideradas como os catalisadores mais importantes na indústria petroquímica. Além de serem sólidos

porosos, apresentam sistemas de canais e cavidades específicas e área superficial elevada. A estabilidade química e térmica em zeólitas é conseguida pelas diferentes condições de troca iônica e pré-tratamento (calcinação e ativação). Estas condições podem ser controladas visando a obtenção de catalisadores ativos e seletivos para reações que necessitam de acidez elevada para se processarem (por exemplo, isomerização, alquilação e craqueamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos). As terras raras na forma de óxidos ou cloretos são adicionadas a zeólitas para melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons Ln^{3+} atuam como contra-íons compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, incrementam a acidez no sistema, através da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, e evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica. Zeólitas Y contendo terras raras são conhecidas como componentes de catalisadores FCC (“fluid catalytic cracking”) para o craqueamento de frações do petróleo^{23,24}.

As propriedades catalíticas das terras raras são também utilizadas em diversas reações, tais como: hidrólise de ésteres fosfóricos, alquilação e alcilação de Friedel-Crafts, reações tipo Reformatsky, Diels-Alder, Barbier e Grignard, entre outras. Porém, a aplicação de organolantanídeos como catalisadores na polimerização de olefinas é uma das aplicações mais recentes das terras raras como catalisadores¹⁷⁻²¹.

2.1.3.1.2. Indústria de vidro

Na indústria de vidro as terras raras são também muito utilizadas e o cério é um dos elementos mais empregados. O primeiro estudo de cério em vidro foi feito por Schott em 1880; este é usado na forma de óxido nos materiais de polimento de vidro e também na descoloração do mesmo. Como todos os vidros, com exceção daqueles de alta qualidade óptica, contém ferro e este absorve luz dando uma coloração verde intensa ao vidro, então, adiciona-se óxido de cério com a finalidade de oxidar Fe (II) a Fe (III) ; assim, o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Para neutralizar este tom resultante utiliza-se um corante de cor complementar, como por

exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd a coloração azul-violeta e Pr a cor verde^{15, 24-26}.

Devido ao fato de o íon cério absorver fortemente na região do ultravioleta ele é também utilizado na fabricação de lentes oftálmicas especiais para uso solar e na fabricação de recipientes de vidro que absorvem a radiação ultravioleta para serem usados, por exemplo, para armazenar alimentos que são afetados pela luz. Uma mistura Eu/Ce é utilizada na fabricação de óculos escuros^{15, 24-27}.

Em vidros de alta qualidade óptica, adiciona-se óxido de lantânio de alta pureza. Vidros deste tipo são usados na fabricação de lentes de precisão. Devido ao seu elevado índice de refração, lentes feitas com este material possuem espessura menor que lentes equivalentes feitas com vidro óptico comum. Os vidros contendo neodímio e praseodímio, de alta pureza, têm aplicação como filtros especiais para calibração de instrumentos ópticos, pois esses íons possuem bandas de absorção estreitas. A mistura de óxido de neodímio e praseodímio é usada na fabricação de óculos de proteção para uso em trabalhos de fusão e soldagem, devido à capacidade destes elementos absorverem a luz amarela do sódio. Óxido de neodímio é incorporado em vidro para telas de TV, com a finalidade de usar sua propriedade de absorver luz perto de 580 nm, no pico de sensibilidade do olho humano, para bloquear a luz amarela incômoda do ambiente, que incide de frente no tubo da TV refletindo de volta^{15, 24-27}.

2.1.3.1.3. Ímãs permanentes

Esta é uma das aplicações das terras raras que vem crescendo bastante nos últimos anos e isto pode ser verificado pelo número de patentes de novas formulações. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são: SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo o último destes o ímã permanente com maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em: motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, etc.^{15, 27-29}.

2.1.3.1.4. Materiais luminescentes (“fósforos”)

Materiais luminescentes são chamados de fósforos. Esses materiais são constituídos por uma rede cristalina (hospedeira) e um centro luminescente que é o ativador. O $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ é um exemplo de material luminescente, onde o Y_2O_3 é a rede cristalina e o íon Eu^{3+} o ativador. A radiação eletromagnética emitida por esses materiais luminescentes ocorre geralmente na região do visível. A Figura 2.5 ilustra um dos mecanismos de luminescência: o ativador (A) absorve radiação e o elétron passa para o estado excitado (A^*); este retorna ao estado fundamental por processos radiativos (R) (luminescência) ou pode decair por processos não radiativos (NR) (cedendo calor à rede). No entanto, para muitos materiais luminescentes a situação é mais complicada que o descrito neste mecanismo porque a radiação não é absorvida pelo ativador, devido à pobre absorção dos íons lantanídeos como mencionado anteriormente. Então, adiciona-se outra espécie à matriz hospedeira e este pode absorver energia e subsequente transferi-la para o ativador (A) o qual luminesce (Fig. 2.6). A espécie que absorve energia é chamada de sensibilizador (S). Quando a desativação de uma espécie ocorre através da ativação de outra, o processo é denominado transferência de energia intermolecular. A transferência de energia do sensibilizador (S) para o ativador (A) só é possível se um dos níveis de energia do ativador for menor ou igual ao nível luminescente do sensibilizador, ou seja, que haja condição de ressonância^{24, 13}.

Figura 2.5. Mecanismo de luminescência. A é o ativador no estado fundamental; A^* , ativador no estado excitado; R, processo radiativo (luminescência); NR, processo não radiativo (calor)

Figura 2.6. Mecanismo de transferência de energia de um centro sensibilizador (S) para um centro ativador (A). S é o sensibilizador no estado fundamental; S*, sensibilizador no estado excitado; TE, transferência de energia; NR, processo não radiativo; A₁* e A₂*, estados excitados do ativador; A, ativador no estado fundamental

As características mais importantes dos fósforos são: tempo de vida longo da luminescência, eficiência luminosa, reatividade, estabilidade e morfologia do pó, ou seja, quanto mais homogêneo melhor será o desempenho do fósforo. Existe uma quantidade muito grande de fósforos de terras raras e uma preocupação contínua na pesquisa de fósforos é aumentar a eficiência destes materiais^{13,24,25,30-36}.

Os principais fósforos usados na indústria são: Y₂O₃:Eu³⁺, Y₂O₂S:Eu³⁺, YVO₄:Eu³⁺, Y₂(WO₄)₃:Eu³⁺ (cor vermelha); Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺, BaMgAl₁₁O₁₇:Eu²⁺, Sr₂Al₆O₁₁:Eu²⁺ (cor azul); CeMgAl₁₁O₁₉:Tb³⁺, (Ce, Gd)MgB₅O₁₀:Tb³⁺, (LaCe)PO₄:Tb³⁺, YSiO₅:Tb³⁺, Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺ (cor verde)^{13,24, 25, 30-31}.

As aplicações dos fósforos de terras raras são inúmeras e uma dessas aplicações é em tubos de televisores coloridos, onde são usados para produzir as três cores: vermelha, azul e verde. As transições responsáveis por essas cores são: ⁵D₀ → ⁷F_J (J=2) do íon Eu³⁺, emissão em 611 nm (vermelha); ⁵D₀ → ⁷F_J (J=2) do íon Tb³⁺, emissão em 550 nm (verde) e a transição 5d → 4f do íon Eu²⁺, emissão em 450 nm (azul). Esses materiais, além de serem usados em aparelhos de televisão, são usados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs ("light emitting diode"), tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios-γ e elétrons), etc. Como

podemos observar, as aplicações baseadas na luminescência das terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna^{13,24, 30-31}.

2.1.3.1.5. Laser

Uma outra aplicação das terras raras é na fabricação de lasers. Os materiais a serem utilizados como meio laser ativo, para a obtenção de alta potência, devem possuir linhas de emissão (luminescência) estreitas, bandas de absorção intensas e tempos de decaimento do estado metaestável longos para armazenamento de energia. Algumas matrizes sólidas apresentam estas características quando são incorporadas pequenas quantidades de impurezas. As terras raras apresentam naturalmente estas características pois possuem transições intra-configuracionais proibidas por dipolo elétrico e portanto com tempos de decaimentos longos; além de os elétrons estarem relativamente blindados com relação ao campo cristalino, sendo então pouco sensíveis ao hospedeiro^{15,37-43}.

Os íons terras raras constituem o meio ativo que é responsável pela luz laser. Esses íons são introduzidos em cristais mistos de fluoretos ou óxidos que são as matrizes hospedeiras. Essas matrizes devem ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas para resistir às condições severas de operação laser e o íon incorporado, por sua vez, além das propriedades ópticas, deve ter tamanho comparável e valência igual ao íon que irá substituir na matriz, para evitar deformações da rede e proporcionar compensação de carga, respectivamente. Além disso, o sítio a ser ocupado pelo íon Ln^{3+} não deve apresentar simetria de inversão. No laser a emissão é estimulada para desencadear uma avalanche de fótons coerentes, isto é, todos com a mesma frequência, fase, polarização e mesma direção de propagação^{15, 37-43}.

Os íons terras raras mais utilizados como meio ativo são: Er^{3+} , Nd^{3+} e Ho^{3+} . Os íons Pr^{3+} e Tm^{3+} também são utilizados. Cada tipo de meio ativo resulta em luz laser de comprimento de onda específico. Já os cristais dopados de terras raras mais usados atualmente como lasers são: Nd:YAG (granada de ítrio e alumínio, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), Er:YAG, Ho:YAG, Er:YSGG (granada de ítrio-escândio-gálio), Nd:YLF (fluoreto de lítio-ítrio), Ho:YLF, Nd:Vidro (borossilicatos), Nd:YVO₄ (vanadato de ítrio). O que difere nestes cristais, além do comprimento de onda de emissão da

luz laser, é a estabilidade térmica, qualidade óptica, tempo de vida da luminescência e a eficiência. Por exemplo, o tempo de vida de emissão do NdYVO_4 é de 90 ms e do Nd:YAG , 550 ms^{15,37-44}.

A Figura 2.7 ilustra como exemplo o mecanismo da emissão laser do Nd:YAG : o íon Nd^{3+} é excitado por uma radiação policromática (lâmpada flash, por exemplo) para um nível muito largo em energia e vida curta (nível chamado de N4). Toda a população de elétrons que se encontra no nível N4 decai para o nível N3 ($^4F_{3/2}$) que é metaestável (conveniente para ser usado na ação laser). Desse nível N3 ocorre a transição estimulada para o nível N2 ($^4I_{11/2}$) que é a radiação laser (coerente e monocromática). Para que haja um grande ganho de energia e consequentemente maior potência do laser, é necessário manter a população de N3 maior que a de N2. Por isso, é importante que haja um decaimento rápido do nível N2 para o nível N1, mantendo a inversão de populações, $^4F_{3/2}$ vs $^4I_{11/2}$, ou seja, preencher o nível N3 e esvaziar o nível N2 rapidamente. O laser de Nd:YAG , por exemplo, tem uma potência muita alta, porque a população de elétrons do nível N3 é muito grande e do nível N2 muito pequena. Por isso o ganho de energia é muito grande.

Figura 2.7. Mecanismo da emissão laser do cristal Nd:YAG . E é a energia, N1, N2, N3 e N4 estão representando os níveis de energia do íon neodímio

Esses lasers de terras raras são muito utilizados e algumas de suas aplicações são em espectroscopia (fonte de luz), corte de semicondutores, micro-soldas, perfuração de áreas diminutas para a passagem de fios finíssimos, odontologia e medicina. Na medicina, por exemplo, são usados na oftalmologia,

onde se usam lasers para tratamento de deslocamento de retina, corrigir miopia e outros usos cirúrgicos e na dermatologia, para esfoliamento de pele^{15,38,41,43}.

Na indústria, as aplicações dos compostos de terras raras são bastante amplas e, além das inúmeras aplicações já estabelecidas para os mesmos, muitas outras em estudos são promissoras, principalmente as aplicações que exploram as propriedades luminescentes dos íons de terras raras.

2.1.3.2. Biológicas

Em sistemas biológicos os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas⁴⁵⁻⁵⁸. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN devido às suas propriedades magnéticas^{46,56}.

Nos sistemas biológicos os íons lantanídeos, todavia, interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, bem como outros íons, tais como Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III), fornecendo informações sobre esses materiais e os processos químicos ocorridos com biomoléculas que contém estes elementos^{45,46,56}.

Estudos sobre a interação de lantanídeos com sistemas biológicos adquirem particular importância em vista da similaridade nos tamanhos dos íons Ca(II) e Ln(III), natureza de ligação na formação de sistemas biológicos, geometria de coordenação e preferências por grupos contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores na formação de complexos. Os raios dos íons lantanídeos são similares aos dos íons cálcio, observando-se que nos íons Ln(III) os raios variam entre 106 pm (La) e 85 pm (Lu), enquanto que o raio do íon cálcio é de 100 pm (considerando-se o número de coordenação 6). Em ambos os íons, Ca(II) e Ln(III), suas ligações são principalmente de natureza eletrostática. Diferenças significativas entre o cálcio e os lantanídeos são reveladas em suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. O íon cálcio é incolor, diamagnético e não apresenta luminescência, enquanto que certos elementos da série dos lantanídeos são coloridos, paramagnéticos e emitem radiação característica. Além disso, as propriedades físicas e químicas dos lantanídeos fazem com que eles

sejam úteis em estudos de sistemas bioquímicos e isto é uma consequência de suas estruturas eletrônicas. Também, a carga positiva extra dos íons lantanídeos, comparada com a do íon Ca(II) , na maioria dos casos, contribui para uma maior estabilidade dos complexos formados com proteínas⁴⁵⁻⁵⁷.

Dentre os lantanídeos, os íons Eu (III) e Tb (III) , são os mais utilizados como sondas espectroscópicas, nas quais os quelatos destes elementos, tais como criptatos e β -dicetonatos, são os mais convenientes como sondas luminescentes para sistemas biológicos. Isto se deve ao fato de os mesmos ser muito estáveis e a transferência de energia do quelato para o íon Ln ser muito eficiente ($\sim 100\%$), fazendo com que a luminescência seja muito intensa também, apresentando assim, alto rendimento quântico. Os tempos de vida destes complexos são longos (100 a 1000 μs); suas transições ópticas são bastante finas; a diferença de energia entre a absorção do ligante e a emissão do íon (deslocamento Stokes) é muito grande, acima de 250 nm; possuem alta sensibilidade de detecção ($10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$); têm boa biocompatibilidade e facilidade de se ligarem ao reagente bioanalítico usado, como por exemplo, o anticorpo^{24,46,47,52-58}.

2.1.3.2.1. Imunologia (fluoroimunoensaios)

Devido a todos os fatores já mencionados, os complexos de terras raras são utilizados em imunologia para diagnóstico clínico. Esse método baseado no uso de marcadores luminescentes é chamado de fluoroimunoensaio e é utilizado na investigação de enzimas, anticorpos, células e hormônios, entre outros^{46,50-52,58}.

As vantagens em utilizar os íons lantanídeos como marcadores luminescentes são várias, pois é um método seguro, de baixo custo e apresenta maior especificidade. Os ensaios são mais sensíveis que radioimunoensaios e a luminescência pode ser medida rapidamente, com alto grau de sensibilidade e exatidão^{46,51,52,56}.

O princípio desse método de imunologia (fluoroimunoensaios) é o seguinte:

- a) Na primeira etapa os íons lantanídeos na forma de complexos, por exemplo, o isotiocianatofenil-EDTA-Eu, ligam-se ao anticorpo (anticorpos são proteínas pertencentes à classe das globulinas, geradas pelo sistema imune para reconhecer substâncias estranhas, denominadas antígenos, que podem ser uma proteína ou outra macromolécula) através de uma ligação covalente entre

o grupo tiocianato e o grupo amino livre da proteína (usa-se, por exemplo, o isotiocianatofenil-EDTA, porque para usar o íon Eu (III) como marcador ele tem que estar ligado fortemente ao componente imunoreativo);

- b) Depois da reação de imunologia a proteína marcada é separada do excesso de reagente por filtração em gel e tratada, em um pH baixo ($\text{pH}=3$), por outro agente quelante, por exemplo, β -dicetona. O pH baixo desta solução faz com que o íon európio se dissocie do complexo primário, formando um novo complexo com esse segundo quelato (β -dicetona), sendo que este segundo complexo é fortemente luminescente.

Esses métodos imunológicos geralmente são executados na presença de água; por isso, o processo deverá ser otimizado com respeito à baixa solubilidade das β -dicetonas em água e à diminuição da luminescência pela presença de moléculas do solvente. Portanto, para solubilizar as β -dicetonas usa-se um detergente não-iônico (Triton X-100), o qual dissolve a molécula orgânica na fase micelar e elimina as moléculas de água do quelato de európio. Para isolar o quelato do solvente adiciona-se óxido de trioctilfosfina, pois o mesmo liga-se fortemente ao íon európio. Neste novo composto o íon európio está protegido em forma de gaiola por várias moléculas, apresentando alta luminescência e, então a medida poderá ser feita (detecção)^{46,51,52}.

2.1.3.2.2. Medicina: diagnóstico não invasivo (agentes de contraste)

Na medicina uma aplicação já estabelecida dos íons terras raras é como agente de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN).

Os agentes de contraste são substâncias paramagnéticas que alteram os tempos de relaxação dos prótons da água dos tecidos onde se localizam e podem ser detectados com facilidade. Ou seja, uma substância paramagnética administrada ao corpo altera a intensidade de imagem de RMN indiretamente, encurtando os tempos de relaxação T_1 e/ou T_2 da água dos tecidos^{24,46}.

Muitos compostos de terras raras são investigados para esse fim e muitos pesquisadores estão focalizando suas pesquisas em agentes de contraste mais eficientes e seletivos. Dentre os lantanídeos, o íon gadolínio é o único elemento

utilizado atualmente clinicamente como agente de contraste. No entanto, outros íons lantanídeos estão sendo investigados para esse fim⁵⁹⁻⁶⁶.

O íon Gd^{3+} é utilizado devido ao fato de ser paramagnético e possuir um momento magnético muito alto; esse é um fator muito importante no efeito de relaxação pois os íons com maior momento magnético são os mais eficientes nos seus efeitos de relaxação protônica. Além disso, o gadolínio só tem um estado de oxidação disponível em potenciais acessíveis biologicamente o que é uma vantagem assumindo que o metabolismo pela oxidação ou redução tem tendência para produzir baixa tolerância "in vivo". Esse íon na forma livre é muito tóxico (baixa tolerância) e se ingerido dessa forma é retido no fígado porque o tempo de meia vida do gadolínio livre é muito diferente de seus complexos: enquanto o tempo de meia vida de um determinado complexo de gadolínio é aproximadamente dez minutos, o tempo de meia vida do íon livre é maior que sete dias. Por isso, esse íon precisa estar incorporado a moléculas transportadoras, tais como macromoléculas biológicas e quelatos, pois esses são eliminados rapidamente pela urina. Portanto, as características mais importantes desses compostos são: alta estabilidade, baixa osmolalidade e alta tolerância^{24,46,59}.

Com agentes quelantes o íon gadolínio forma três grupos diferentes de compostos: 1) iônicos e hidrofílicos; 2) não-iônicos e hidrofílicos e 3) iônicos e lipofílicos. Por exemplo, o ácido dietilenotriaminapentaacético (DTPA) e ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N',N'',N'''-tetraacético (DOTA) formam com o íon Gd^{3+} os compostos $[GdDTPA(H_2O)]^{2-}$ e $[GdDOTA(H_2O)]^-$, respectivamente, que pertencem ao primeiro grupo. Derivados desses ácidos formam os compostos (Gd-DTPA-BMA) e (Gd-HP-DO3A) que pertencem ao segundo grupo e o composto (Gd-EOB-DTPA) que pertence ao terceiro grupo. Salienta-se que somente os quatros primeiros compostos já são usados clinicamente^{24,46,59,61,66}.

Nos sistemas biológicos os íons de terras raras são considerados amplamente importantes; além da sua grande relevância como marcadores em imunologia são bastante importantes na detecção de funções celulares "in vivo" para elucidação estrutural e função de enzimas e proteínas. Nestes sistemas biológicos as terras raras vêm se destacando bastante nos últimos anos. Isso pode ser verificado pelo fato de inúmeros grupos de pesquisadores no mundo todo desenvolverem estudos sobre esses elementos na área biológica. Esses estudos baseiam-se

principalmente nas propriedades luminescentes e magnéticas dos íons de terras raras.

O estudo de novas aplicações biomédicas dos íons terras raras têm sido o enfoque de muitos pesquisadores nos últimos anos. Além dos agentes de contrastes que já são utilizados, novos agentes de contrastes mais seletivos estão sendo pesquisados e os resultados têm sido muito promissores. Estão sendo pesquisados também lantanídeos radioativos para aplicação médica nuclear onde estão sendo estudados, por exemplo, no tratamento do câncer.

A combinação de diversas inovações na ciência dos materiais, ciências biológicas, síntese inorgânica e bioinorgânica, química do estado sólido, métodos preparativos em escala industrial e caracterização analítica são as chaves para o desenvolvimento de novas aplicações dos elementos terras raras em diversas áreas.

2.2. Aminoácidos

Os aminoácidos são blocos de construção a partir dos quais são construídas moléculas gigantes, de importância fundamental para a vida, as proteínas. Os vinte aminoácidos encontrados nas proteínas são conhecidos como α -aminoácidos porque possuem um grupo amino primário ($-\text{NH}_2$) e um grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) como substituintes do mesmo carbono (o carbono α). A única exceção é a prolina, que possui um grupo amino secundário ($-\text{NH}-$). Esses aminoácidos diferem uns dos outros devido às suas cadeias laterais distintas, denominadas grupamentos R, as quais variam em estrutura, tamanho e carga elétrica. Devido possuir cadeia lateral distinta, os aminoácidos são classificados de acordo com sua polaridade: 1) grupos R apolares ou hidrofóbicos, 2) grupos R polares não-carregados (neutros) e 3) grupos R polares carregados (positivamente e negativamente). Vale ressaltar que dentro de qualquer uma dessas classes existem variações no tamanho, na forma e nas propriedades dos grupos R⁶⁷⁻⁷⁰.

Os aminoácidos no estado sólido e em solução aquosa neutra existem como íons dipolares ou “zwitterions” (do alemão, “íon híbrido”). Uma das razões dos aminoácidos existirem como íons dipolares em soluções aquosas neutras é indicado pelas suas constantes dielétricas elevadas e seus momentos dipolares

altos, que refletem a ocorrência de cargas tanto positivas como negativas na mesma molécula. Como os aminoácidos em solução aquosa neutra atuam como íon dipolar, então dependendo do pH da solução esses compostos podem agir como ácidos ou bases. Na sua forma zwitteriônica os α -aminoácidos estão totalmente ionizados, mas sem cargas elétricas líquida e o pH característico no qual a carga total é igual a zero é denominado ponto isoelétrico, designado por pI . Para os aminoácidos que não possuem grupos ionizáveis em sua cadeia lateral o pI é simplesmente a média aritmética dos dois valores de pK_a [$pK_1(\alpha\text{-COOH})$ e $pK_2(\alpha\text{-NH}_3^+)$]. Todavia para os aminoácidos que possuem grupos R carregados o pI é a média dos pK_R (grupo R) e pK_1 para os carregados negativamente e pK_R e pK_2 para os carregados positivamente⁶⁷⁻⁷⁰. A forma não-dissociada (a) e a forma dipolar (b) dos aminoácidos são mostradas na Figura 2.8.

Figura 2.8. Fórmula geral dos aminoácidos na sua forma não-ionizada (a) e na sua forma zwitteriônica (b)

Esses aminoácidos na sua forma sólida são cristalinos, possuem ponto de fusão seguido de decomposição superior a 200 °C; são muito mais solúveis na água do que em solventes não-polares⁶⁷⁻⁷⁰.

Todos os aminoácidos, à exceção da glicina, contêm pelo menos, um centro quiral. Verifica-se de fato, que todos os aminoácidos exceto a glicina, quando obtidos por hidrólise ácida, ou enzimática, das proteínas, se apresentam opticamente ativos. Essas moléculas opticamente ativas são assimétricas, isto é, elas não são sobreponíveis às suas imagens especulares⁶⁷⁻⁷⁰.

Além dos vinte aminoácidos primários, as proteínas podem conter resíduos não-primários criados por uma modificação dos resíduos primários já incorporados em um polipeptídeo. Aproximadamente 300 aminoácidos adicionais foram encontrados nas células, com uma grande variedade de funções⁶⁷⁻⁷⁰.

Devido a sua imensa importância biológica os aminoácidos têm despertado muita atenção; sua interação com íons metálicos tem sido extensivamente

estudada devido às proteínas possuírem os mesmos tipos de grupos doadores. Desta forma, estas interações podem portanto, servir como modelos simples para reações metal-proteína. Além disso, aminoácidos podem formar complexos com íons metálicos com baixa toxicidade e boa biocompatibilidade⁷¹⁻⁸⁰.

Numerosos complexos de aminoácidos com lantanídeos têm sido descritos na literatura⁷⁵⁻⁹⁶. Os aminoácidos, em geral, possuem átomos de oxigênio e de nitrogênio através dos quais são feitas as ligações. Os lantanídeos trivalentes apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas altamente favoráveis ao estudo das interações com aminoácidos, os quais poderão ser utilizados como modelos para outros sistemas biológicos envolvendo proteínas, que são sistemas muito mais complexos.

2.3. Ácido Pícrico e os Picratos

O ácido pícrico, também denominado 2,4,6-trinitrofenol, ácido carbazóico, ácido nitroxântrico ou ácido picronítrico, foi descoberto em 1799. Sua fórmula estrutural juntamente com a do íon picrato é mostrada na Figura 2.9⁹⁷.

Figura 2.9. Fórmula estrutural do ácido pícrico (a) e do íon picrato (b)

O ácido pícrico possui aspecto de agulhas amarelas e explode por percussão ou aquecimento a 300 °C. Apresenta solubilidade de 1,4g/100gH₂O a 25 °C e intervalo de fusão entre 122 e 123 °C. É um ácido forte de $pK_a = 0,25$, capaz de formar sais também de propriedades explosivas, quando aquecidos ou submetidos a choques mecânicos⁹⁷. Sua acidez diminui de acordo com a capacidade doadora dos substituintes introduzidos nas posições 3 e 5⁹⁸.

O ácido pícrico é muito utilizado em indústrias bélicas como explosivo e propelente para foguetes, como corante para sedas, nas indústrias de beneficiamento de couros, vidros e baterias. Também pode ser utilizado como reagente em análise química qualitativa e quantitativa, em componentes eletrônicos, combustão catalítica⁹⁹, separação de terras raras e outros¹⁰⁰.

Com relação à síntese de picratos, Silberrad e Phillips¹⁰¹ em 1908, sintetizaram vários picratos metálicos, a partir de carbonatos e ácido pícrico em solução aquosa. Foram sintetizados picratos de metais alcalinos, alcalino terrosos, alumínio, alguns elementos de transição, cério e outros.

O uso de picratos de lantanídeos (III) na síntese de complexos com ligantes orgânicos tem sido o objetivo de muitas investigações em química supramolecular, principalmente, porque estes oferecem possibilidades para obtenção de compostos luminescentes estáveis e também por possuir vários modos de coordenação¹⁰²⁻¹⁰⁸.

Os complexos de picratos de terras raras com uma série de ligantes neutros, contendo oxigênio como átomo doador, tais como: sulfóxidos^{103-105,108-116}, fosfinóxidos^{106,117}, N-óxidos^{107,117-124}, amidas¹²⁵⁻¹²⁸, fosforamidas^{129,130} e lactamas¹³¹, têm sido investigados e estão descritos na literatura. Porém, referências relativas à síntese de complexos de picratos de terras raras com aminoácidos não foram encontradas; sendo assim, vimos desenvolvendo (desde o mestrado^{82,132}) um estudo inédito sobre a síntese e caracterização de picratos de terras raras com aminoácidos, onde os aminoácidos atuam como ligantes neutros. Neste trabalho, foram preparados os compostos de picratos de terras raras (III) com a glicina na proporção molar 1:2 (sal:ligante). As análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e dados da termogravimetria sugeriram a fórmula geral $TR(pic)_3 \cdot 2Gly \cdot xH_2O$ (TR = La – Lu, Y; pic = picrato; Gly = glicina; x = 5 para La – Eu e x = 4 para Gd – Lu, Y). Os espectros na região do infravermelho indicam a presença de moléculas de água e sugerem que a glicina está coordenada ao íon terra rara através do átomo de nitrogênio do grupo amino. As bandas devidas aos íons picratos também indicam que, pelo menos em parte, eles estão coordenados ao íon terra rara de forma bidentada, através de um oxigênio do grupo fenólico e um oxigênio de um dos grupo orto-nitro. Medidas de condutância eletrolítica molar em acetona mostram que os complexos comportam-se como não eletrólitos. Os dados obtidos dos difratogramas de raios

X pelo método do pó, mostram a existência de duas séries isomorfas: La – Eu e Gd – Lu e Y. Os parâmetros obtidos no espectro de absorção do composto de Nd no estado sólido para as transições $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$, indicam que a ligação metal – ligante apresenta pequeno caráter covalente. As bandas devidas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 4$) no espectro de emissão do composto de Eu, sugerem a simetria C_{2v} .

Os resultados da análise térmica indicam que todos os compostos têm comportamentos similares. Os resíduos obtidos na termogravimetria à 900 °C foram identificados e confirmados como sendo óxidos de lantanídeos, através dos resultados da difração de raios X pelo método do pó^{82,132}.

2.4. Referências

1. Leigh, G. J. Em *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*; Leigh, G. J., ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1990, p. 43.
2. Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
3. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.
4. Gschneidner Jr., K. A.; Ivans; C. H. Em *Two Hundred Years of Rare Earths*; Gschneidner Jr., K. A.; Capellen, J., eds.; North – Holland: Amsterdam, 1987.
5. Zinner, L. B.; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, 1982.
6. Sinha, S. P.; *Complexes of the Rare Earths*; Pergamon Press: New York, 1966.
7. Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*; Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
8. Sinha, S. P.; *Struct. Bonding* **1976**, 25, 69.
9. Pearson, R.G.; *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581.
10. Whan, R.E.; Crosby, G. A.; *J. Mol. Spect.* **1962**, 8, 315.
11. Whan, R.E.; Crosby, G. A.; Freeman, J. J.; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2493.
12. Crosby, G. A.; Whan, R.E.; Alire, R. M.; *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 743.
13. Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994.
14. Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*; Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
15. Vicentini, G.; Zinner, L. B.; Carvalho, L. R. F.; *Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.

16. Niinistö, L.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 339.
17. Lannou, M. I.; Hélon, F.; Namy, J. L.; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10551.
18. Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* **1999**, *50*, 353.
19. Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 745.
20. Baudry-Barbier, D.; Dormond, A.; Duriau-Montagne, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 215.
21. Maestro, P.; Huguenin, D.; *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 520.
22. Wisniewski, S.; Belkouch, J.; Monceaux, L.; *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. IIC, Chim./Chem.* **2000**, *3*, 443.
23. Baugis, G. L.; Brito, H. F.; Oliveira, W.; Castro, F. R.; Falabella S-A, E.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *49*, 179.
24. Puche, R. S.; Caro, P.; *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial*; Editorial Complutense: Madrid, 1998.
25. Maestro, P.; *J. Less-Common Met.* **1985**, *111*, 43.
26. Smektala, F.; Melscoest, I.; Fonteneau, G.; Lucas, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *239*, 156.
27. Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*; CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, 1994.
28. Coey, J. M. D.; *J. Magn. Mater.* **2002**, *248*, 441.
29. Zezulka, V.; Straka, P.; Mucha, P.; *J. Magn. Mater.* **2004**, *268*, 219.
30. Ronda, C. R.; Jüstel, T.; Nikol, H.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *275*, 669.
31. Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3084.
32. Ronda, C. R.; *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 534.
33. Moine, B.; Bizarri, G.; *Mater. Sci. Eng., B* **2003**, *105*, 2.
34. Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 401.
35. Yamamoto, H.; Okamoto, S.; Kobayashi, H.; *J. Lumin.* **2002**, *100*, 325.
36. Zhang, Q. Y.; Pita, K.; Kam, C. H.; *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 333.
37. Reisfeld, R.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 345.
38. Reisfeld, R.; *J. Less-Common Met.* **1983**, *93*, 243.
39. Kuriki, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347.
40. Jiang, H.; Wang, J.; Hu, X.; Liu, H.; Liu, X. Y.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 279.
41. Kwasny, M.; Mierczyk, Z.; Stepień, R.; Jedrzejewski, K.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *300*, 341.
42. Jiang, H.; Wang, J.; Hu, X.; Liu, H.; Zhang, C.; Teng, B.; Li, J.; *J. Cryst. Growth* **2002**, *234*, 699.
43. Knyon, A. J.; *Prog. Quantum Electronics* **2002**, *25*, 225.

44. Vieira Jr., N. D.; Ranieri, I. M.; Tarelho, L. V. G.; Wetter, N. U.; Baldochi, S. L.; Gomes, L.; de Matos, P. S. F.; de Rossi, W.; Nogueira, G. E. C.; Currol, L. C.; Barbosa, E. A.; Maldonado, E. P.; Morato, S. P.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 231.
45. Elbanowski, M.; Makowska, B.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 99, 85.
46. Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*; Elsevier: New York, 1989.
47. Brittain, H. G.; Richardson, F. S.; Martin, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8255.
48. Brown, P. H.; Rathjen, A. H.; Graham, R. D.; Tribe, D. E. Em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner Jr., K.A.; Eyring, L., eds.; Elsevier Science B.V.: New York, 1990, vol. 13, cap. 92.
49. Galaup, C.; Azéma, J.; Tisnès, P.; Picard, C.; Ramos, P.; Juanes, O.; Brunet, E.; Rodríguez-Ubis, J. C.; *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 1613.
50. Wilmott, N. J.; Miller, J. N.; Tyson, J. F.; *Analyst March* **1984**, 109, 343.
51. Hemmilä, I.; *Clin. Chem.* **1985**, 31, 359.
52. Hemmilä, I.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 480.
53. Richardsion, F. S.; *Chem. Rev.* **1982**, 82, 541.
54. Tsukube, H.; Shinoda, S.; Tamiaki, H.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 227.
55. Oser, A.; Valet, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1167.
56. Yam, V. W-W.; Lo, K. K-W.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 184, 157.
57. Selvin, P. R.; *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2002**, 31, 275.
58. Peuralahti, J.; Puukka, K.; Hakala, H.; Mikkala, V-M.; Mulari, O.; *Bioconjugate Chem.* **2002**, 13, 876.
59. Comblin, V.; Gilsoul, D.; Hermann, M.; Humblet, V.; Jacques, V.; Mesbahi, M.; Sauvage, C.; Desreux, J. F.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 451.
60. Johnson, A. R.; O'Sullivan, B.; Raymond, K. N.; *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2652.
61. Bombieri, G.; Artali, R.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 9.
62. Aime, S.; Botta, M.; Frullano, L.; Crich, S. G.; Giovenzana, G.; Pagliarin, R.; Palmisano, G.; Sirtori, F. R.; Sisti, M.; *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 4017.
63. Corneillie, T. M.; Whetstone, P. A.; Fisher, A. J.; Meares, C. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3436.
64. Doble, D. M.; Botta, M.; Wang, J.; Aime, S.; Barge, A.; Raymond, K. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10758.
65. Murphy, P. S.; Leach, M. O.; Rowland, I. J.; *Phys. Med. Biol.* **2002**, 47, N53.
66. Thunus, L.; Lejeune, R.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 125.
67. Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W.; *Fundamentos de Bioquímica*; Artmed: Porto Alegre, 2002, cap. 4.

68. Lehninger, A. L.; *Bioquímica*; Tradução: Magalhães, J. R.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1976, vol.1, cap. 4.
69. Lehninger, A. L.; *Princípios de Bioquímica*; Tradução: Simões, A. A.; Lodi, W. R.; Sarvier, 2002, cap. 5.
70. Greenstein, J. P.; Winitz, M.; *Chemistry of the Amino Acids*; Robert E. Krieger Publishing Company; Florida, 1961, vol. 2.
71. Jin, V. X.; Ranford, J. D.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 304, 38.
72. Kalman, B.; *Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems*, Ellis Horwood Limited: 1990, England.
73. Yano, S.; *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 113.
74. Whitfield, D. M.; Stojkovski, S.; Sarkar, B.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171.
75. Sabio-Rey, E. F.; García-Barros, J.; Bernatte-García, A.; Díaz-Díez, M. A.; Bernatte-García, M. J.; *Thermochim. Acta* **1999**, 342, 85.
76. Yan, C.; Zhang, Y.; Li, B.; Jin, T.; Xu, G.; *Polyhedron* **1996**, 15, 2895.
77. Laila, H.; Abdel-Rahman; Battaglia, L.P.; *Polyhedron* **1996**, 15, 327.
78. Farias, R.F.; Scatena Júnior, H.; Airoidi, C.; *J. Inorg. Biochim* **1999**, 73, 253.
79. Tominaga, T.T.; Imasato, H.; Nascimento, O.R.; Tabak, M.; *Analytica Chim. Acta* **1995**, 315, 217.
80. Höhmann, S.; Erxleben, A.; Wienkötter, T.; Lippert, B.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 247, 79.
82. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; Araújo, M. P. B. M.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 75.
83. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; da Silva S. M.; Matos, J. R.; Isolani, P. C.; Vicentini, G. *J. Sol. State Chem.* **2003**, 171, 212.
84. Torres, J.; Kremer, C.; Pardo, H.; Suescun, L.; Mombrú, A.; Castiglioni, J.; Domínguez, S.; Mederos, A.; Kremer, E.; *J. Mol. Struct.* **2003**, 660, 99.
85. Torres, J.; Kremer, C.; Kremer, E.; Domínguez, S.; Mederos, A.; Arrieta, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 335, 175.
86. Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2743.
87. Jian-Hua, Z.; Hong-Gou, L.; Bem-Gao, J.; Zhao-He, Y.; *J. Thermal Anal.* **1993**, 39, 1431.
88. Indrasenan, P.; Lakshmy, M.; *Indian J. Chem.* **1997**, 36A, 998.
89. Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Legendziewicz, J.; Glowiak, T.; *J. Alloys Compd.* **1998**, 275 852.
90. Gawryszewska, P. P.; Jerzykiewicz, L.; Sobota, P.; Legendziewicz, J.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 300, 275.

91. Cong-Ngoan, D.; Glowiak, T.; Legendziewicz, J.; *J. Less-Common Metals* **1988**, 136, 339.
92. Glowiak, T.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; Gawryszewska, P.; *Polyhedron* **1996**, 15, 2939.
93. Silber, H. B.; Ghajari, N.; Maraschin, V.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 303, 112.
94. Liang, Y.; Wang, Z. Jin, L. P.; Yan, C.; *J. Mol. Struct.* **2002**, 616, 231.
95. Mohamed, A.; Bakr, M. F.; El-Fattah, K. A. A.; *Thermochim. Acta* **2003**, 405, 235.
96. Carubelli, C. R.; *Compostos de Coordenação de Eu³⁺ e Tb³⁺ com Aminoácidos e Aspartame: Síntese, Caracterização e Espectroscopia*, Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNESP, Araraquara, 1995.
97. Bernthsen, H. A.; *A Textbook of Organic Chemistry*, D. Van Nostrand Company Inc.: New York, 1943.
98. Volhardt, K. C.; *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company: New York, 1987.
99. Carre, B.; Devynck, J.; *Bull. Soc. Chim. France* **1981**, 7, 309.
100. Nakagawa, K.; Amita, K.; Mizuno, H.; Inoue, Y.; Hakushi, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 2037.
101. Silberrad, O.; Phillips, H. A.; *J. Chem. Soc.* 1908, 93, 474.
102. Carlos, L.D.; Assunção, M.; Mourão, P.M.; Alcácer, L.; *Eletrochim. Acta* **1998**, 43, 1365.
103. Andrade da Silva, M. A.; Matos, J. R.; Zaim, M. H.; Zinner, L. B.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1997**, 46, 1.
104. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Del Pra A.; Bombieri, G. *Acta Cryst.* **1994** C50, 1458.
105. Vicentini, G.; Zinner, L.B.; Zinner, K.; *Koord. Khim.* **1991**, 17, 422.
106. Jardino, S. A.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **1997**, 249, 91.
107. Marinho, E. P.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Zukerman-Schpector, J.; Zinner, K.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 303, 116.
108. Miranda, P.; Carvalho, C. C.; Zukerman-Schpector, J.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 303, 162.
109. da Silva, M.A.A.; Zaim, M.H.; Isolani, P.C.; Wladislaw, B.; Zinner, L. B.; Zinner, K.; *J. Coord. Chem.* **1995**, 36, 311.
110. Melo, W. C.; Zaim, M. H.; Matos, J. R.; Isolani, P. C.; Zinner, K.; Zinner, L. B.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 344.
111. Melo, W. C.; Astigarraga, R. E. B.; Isolani, P.C.; Zinner, L.B.; Zaim, M. H.; Vicentini, G.; Zinner, K.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1995**, 44, 18.
112. Sanchez, M. C.; Isolani, P. C.; Zukerman-Schpector, J.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 298.

113. Zinner, L. B.; Ayala, J. D.; Andrade da Silva, M. A.; Bombieri, G.; Del Pra, A.; *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **1994**, *24*, 445.
114. Zinner, L. B.; Matos, J. R.; Andrade da Silva, M. A.; Matos, J. E. X.; *Thermochim. Acta.* **1994** *242*, 253.
115. Matos, J. R.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; *Thermochim. Acta* **1993**, *214*, 361.
116. Ayala, J. D.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Del Pra, A.; G.; Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *211*, 161.
117. Braun, S.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1993**, *41*, 220.
118. Fernandes, L. C.; Matos, J. R.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Zukerman-Schpector, J.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 2313.
119. Miranda, P.; Carvalho, C. C.; Zukerman-Schpector, J.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *303*, 162.
120. Marinho, E. P.; De Sousa, W. S. C.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Zinner, K.; Mercuri, L. P.; Vicentini, G.; *Thermochim. Acta* **2000**, *344*, 67.
121. Nunes, C. C. F.; Zinner, K.; Zinner, L. B.; Carvalho, C. C.; Zukerman-Schpector J.; Vicentini, G.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 249.
122. Lima, F. J. S.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1994**, *43*, 22.
123. Vicentini, G.; Lima, F. J. S.; *J. Alloys Compd.* **1993**, *192*, 277.
124. Vicentini, G.; Meira da Silva, E.; Matos, J. R.; Zinner, K.; *Thermochim. Acta* **1992**, *195*, 39.
125. De Melo, C. V. P.; Vicentini, G.; Isolani, P. C.; Zukerman-Schpector, J.; Castellano, E. E.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *277*, 242.
126. Meira da Silva, E.; Araujo, G. C. L.; Vicentini, G.; Isolani, P. C.; de Melo C. V. P.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1996**, *45*, 138.
127. Melo, C. V. P.; Vicentini, G.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J.; *J. Alloys Compd.* **1995** *225*, 350.
128. Barberato C.; Castellano, E. E.; Vicentini, G.; Isolani, P. C.; Lima, M. I. R.; *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 351.
129. Silva, A. G.; Vicentini, G.; Zukerman-Schpector, J.; Castellano, E. E.; *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 354.
130. Silva, A. G.; Vicentini, G.; Ayala, J. D.; Barbarato, C.; Castellano, E. E.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **1995**, *44*, 1.
131. Marinho, E. P.; Araujo Melo, D. M.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; *Polyhedron* **1997**, *16*, 3519.
132. Martins, T. S.; Síntese, Caracterização e Estudo Térmico dos Complexos de Picratos de Lantanídeos Hidratados com Glicina, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química- USP, São Paulo, 2001.

Capítulo 3

3. Complexos de Picratos de Terra Raras com L-Arginina

3.1. Arginina

3.2. Parte Experimental

3.3. Caracterização e Discussão dos Resultados

3.4. Referências

Martins, T.S.; Araújo, A.A.S.; da Silva, S.M.; Matos, J.R.; Isolani, P.C. and Vicentini, G.; *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 212-216.

3.1. Arginina

A arginina pertence ao grupo dos aminoácidos que têm uma cadeia lateral (ou grupo R) polar carregada positivamente (básica). Nesta cadeia lateral esse aminoácido possui um grupo guanidínico carregado positivamente em pH 7,0 com pK_R igual a 12,48; seus pK_1 ($-\text{COOH}$), pK_2 ($-\text{NH}_3^+$) e pI são 2,17, 9,04, 10,76, respectivamente. Não apresenta ponto de fusão bem definido, mas sua fusão seguida de decomposição ocorre em aproximadamente 244 °C. No estado sólido e em solução aquosa neutra, assim como todos os aminoácidos, a arginina apresenta-se como um íon dipolar. A fórmula estrutural da sua forma zwitteriônica é apresentada na Figura 3.1^{1,2}.

Figura 3.1. Fórmula estrutural da arginina

A arginina é de particular interesse no estudo com terras raras pois demonstra uma série de propriedades biológicas de grande importância e também, devido a escassez de trabalhos na literatura que relatam seu comportamento com esses elementos. A arginina desempenha um papel importante no metabolismo muscular, pois além de ser um veículo de transporte de amônia, é precursora de creatina-fosfato, composto de grande importância na bioenergética dos músculos e nervos. A molécula de arginina desdobra-se em uréia e ornitina, ao mesmo tempo em que se processa a captação de amônia do sangue o gás carbônico é retirado. A arginina também atua na neoglicogênese auxiliando o consumo de ácido láctico, que é formado durante a atividade muscular³⁻⁷.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Preparação dos carbonatos básicos hidratados de terras raras (TR)

Os carbonatos básicos foram preparados segundo D'Assunção⁸. Foram preparadas suspensões aquosas contendo aproximadamente 10,0 g de óxido de terra rara (TR_2O_3 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , $\text{TR} = \text{La, Nd, Sm - Gd, Dy - Lu e Y}$) de procedência Sigma Chemical Company e Aldrich Chemical Company (99,9 % de pureza). Sob aquecimento e agitação constante, adicionou-se ácido clorídrico concentrado, gota a gota, até a dissolução quase que completa do óxido (no caso dos óxidos de praseodímio e térbio, a dissolução total foi conseguida após a adição de gotas de peróxido de hidrogênio a 30%). Neste estágio o pH da solução deve estar em torno de 2 e 3, porque um pH muito ácido interferirá na reação de hidrólise da uréia. Filtrou-se a solução para que o óxido não dissolvido fosse retido e o filtrado foi diluído a aproximadamente 800 mL, em seguida aquecido até a ebulição. Foi-se adicionando uréia (sólida) lentamente até pH 7,0. O início da precipitação foi notado através de uma leve turvação da solução. Continuou-se o aquecimento por mais alguns minutos e o pH 7,0 foi confirmado, cessou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se o precipitado sedimentar. O precipitado formado foi separado por filtração e lavado com água destilada até eliminação dos íons cloretos. A presença ou não dos íons Cl^- é verificada fazendo teste com íons prata em meio de ácido nítrico. Com uma alíquota do filtrado (água de lavagem) fez-se o teste com ácido oxálico para verificar se a precipitação dos íons TR^{3+} foi completa.

O carbonato básico do cério foi obtido a partir da solução de cloreto de cério (III) (procedência, Aldrich Chemical Company, 99,9 % de pureza) em água destilada quente, tratando-se esta solução com uréia e seguindo-se o mesmo procedimento empregado para os demais carbonatos.

Todos os carbonatos básicos obtidos como descrito foram secos ao ar. A Figura 3.2 mostra o fluxograma de preparação desses carbonatos.

Figura 3.2. Fluxograma de preparação dos carbonatos básicos de TR (III)

$\text{TR}^* = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Gd}, \text{Dy} - \text{Lu}$ e $\text{Y}, \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Tb}_4\text{O}_7$.

3.2.2. Síntese dos picratos de terras raras

Os picratos de terras raras foram preparados pela reação entre os respectivos carbonatos básicos e o ácido pícrico de procedência Merck^{9,10}.

A partir de aproximadamente dois gramas do carbonato básico de terra rara, preparou-se uma suspensão aquosa que foi aquecida em banho-maria por volta de 80 °C. O ácido pícrico sólido foi adicionado lentamente sob agitação, controlando-se o pH entre 4 e 5, até dissolução quase que completa da espécie em suspensão. A mistura foi filtrada, ainda a quente, e o filtrado foi mantido em repouso à temperatura ambiente. Após cerca de 24 horas observou-se a formação de cristais de picratos de terras raras. Os cristais obtidos foram secos

ao ar e mantidos em frascos fechados. O fluxograma de preparação desses sais é mostrado a seguir na Figura 3.3.

Figura 3.3. Fluxograma de preparação dos picratos de terras raras (III) hidratados

TR = La - Lu (exceção do Pm) e Y; x = 4 (Eu, Gd, Tb, Dy), x = 7 (Ho, Er, Tm, Yb), x = 7,5 (Y), x = 8 (Lu), x = 9 (La, Pr, Sm), x = 10 (Ce) e x = 11 (Nd)¹¹.

3.2.3. Preparação dos compostos de adição

Os compostos de adição foram obtidos através da reação dos correspondentes picratos de terras raras (III) hidratados e o aminoácido L-arginina de procedência Sigma, com 98% de pureza, usado sem purificação.

Após vários testes preliminares, foi desenvolvida uma rota de síntese específica para a obtenção desses complexos. A rota de síntese constitui em: a partir de aproximadamente 0,30 g de picrato de terra rara (III) hidratado, calculou-se estequiometricamente a massa do ligante na proporção 1 : 2 (sal : ligante). Dissolveu-se o sal em pequena quantidade de etanol absoluto, suficiente para solubilizá-lo, e a L-arginina em água, separadamente. Posteriormente, adicionou-

se a solução da arginina à solução do sal, a mistura foi agitada e em seguida houve formação do precipitado. Parte do sobrenadante foi removido com auxílio de uma pipeta e o restante do solvente removido através de filtração a pressão reduzida com filtro de placa sinterizada. O precipitado assim obtido foi seco em um dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio.

Na Figura 3.4, encontra-se o fluxograma que ilustra a síntese dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados e a L-arginina.

Figura 3.4. Fluxograma de preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados com L-arginina

3.3. Caracterização e Discussão dos Resultados

3.3.1. Aspectos gerais dos compostos de adição

Os compostos de adição foram preparados segundo o método descrito no item 3.2.3. Os compostos obtidos apresentam-se na forma de pós, pouco higroscópicos, inodoros e de cor característica de picratos (amarelados). São aparentemente, parcialmente, solúveis em água e insolúveis em etanol, metanol, acetona, nitrometano, acetonitrila, clorofórmio, dimetilsulfóxido e benzeno. Todos os compostos apresentaram preparação fácil, não tendo sido observados casos particulares para nenhum deles.

3.3.2. Análise elementar

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada utilizando um aparelho microanalisador Perkin Elmer Modelo 240 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A determinação dos íons terras raras foi feita através da termogravimetria (teor calculado a partir do resíduo obtido a 900 °C, pois nesta temperatura há formação dos respectivos óxidos) e por titulação complexométrica, procedimento baseado no método proposto por Lyle e Rahman¹².

O procedimento utilizado para a titulação complexométrica foi o seguinte: cerca de 20 mg do complexo foram dissolvidos em ácido nítrico, devido o complexo ser pouco solúvel em água, e o pH da solução ajustado para 6 com uma solução de hidróxido de amônio diluída; foram adicionados 3,0 mL da solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,8), uma gota de piridina e 5 gotas do indicador alaranjado de xilenol; em seguida a amostra foi titulada com uma solução padrão de EDTA (0,01 mol L⁻¹), até a viragem do indicador, de vermelho para amarelo.

3.3.3. Fórmula geral mínima

A partir dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio (análise elementar), íon terra rara (III) (titulação com EDTA e termogravimetria) e porcentagem de água obtida da termogravimetria, listados na Tabela 3.1, foi possível sugerir a seguinte fórmula geral mínima, para todos os complexos:

onde: TR = La – Lu (exceção do promécio que não foi sintetizado) e Y; pic = picrato; Arg = L-arginina.

Observa-se que os valores experimentais estão relativamente próximos aos calculados para a fórmula geral proposta.

Não foi possível fazer as medidas de condutância eletrolítica molar dos compostos, por serem os mesmos aparentemente insolúveis nos solventes apropriados (acetonitrila, nitrometano, acetona e metanol) para tais medidas.

Tabela 3.1. Valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio, íon terra rara, água e óxidos para os compostos de adição de fórmula geral TR(pic)₃.2Arg.2H₂O

TR	TR (%)			C (%)		H (%)		N (%)		2H ₂ O(%)		TR ₂ O ₃ ³ (%)	
	calc.	exp ¹ .	exp ² .	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp ² .	calc.	exp ² .
La	11,5	11,2	11,2	29,8	30,6	3,2	3,7	19,7	19,0	3,0	3,0	13,5	13,1
Ce	11,6	11,7	12,5	29,8	30,1	3,2	3,3	19,7	19,4	3,0	3,1	14,3	15,3
Pr	11,6	12,0	13,2	29,8	30,5	3,2	3,4	19,7	19,6	3,0	3,0	14,1	15,9
Nd	11,9	12,2	11,8	29,7	30,2	3,2	3,6	19,6	19,7	3,0	2,9	13,8	13,8
Sm	12,3	12,5	12,8	29,6	29,9	3,1	3,4	19,5	19,1	2,9	2,4	14,3	14,9
Eu	12,4	12,3	12,9	29,5	29,5	3,1	3,5	19,5	19,4	2,9	2,8	14,4	15,0
Gd	12,8	12,7	11,4	29,4	29,9	3,1	3,5	19,4	19,3	2,9	2,8	14,8	13,1
Tb	12,9	12,9	13,8	29,3	29,3	3,1	3,4	19,4	18,4	2,9	2,4	15,2	16,2
Dy	13,2	13,5	14,1	29,3	29,5	3,1	3,4	19,4	19,5	2,9	3,0	15,1	16,2
Ho	13,3	13,5	14,5	29,2	29,4	3,1	3,7	19,3	18,9	2,9	3,1	15,3	16,6
Er	13,5	13,7	13,7	29,2	29,6	3,1	3,6	19,2	19,0	2,9	3,0	15,5	15,7
Tm	13,6	13,5	14,1	29,1	30,0	3,1	3,5	19,2	19,3	2,9	3,0	15,6	16,1
Yb	13,9	14,0	13,5	29,1	30,0	3,1	3,5	19,2	19,4	2,9	3,1	15,8	14,2
Lu	14,0	14,2	14,9	29,0	29,3	3,1	3,5	19,1	19,5	2,9	2,9	16,0	16,9
Y	7,7	8,0	7,9	31,1	30,0	3,3	3,4	20,5	19,5	3,1	3,0	9,8	10,0

¹titulação complexométrica com EDTA ²termogravimetria (TG) ³CeO₂, Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, do ligante (Arg) e dos compostos de adição, foram obtidos utilizando o espectrômetro BOMEM MB-100 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os espectros foram registrados em Nujol (ligante e complexos) e pastilhas de KBr (ácido pícrico).

Com relação às atribuições das frequências vibracionais na região do infravermelho para o ácido pícrico, segundo observações realizadas por Hindawey¹³ e colaboradores, o ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) apresenta uma banda de estiramento νOH do grupo fenólico a 3110 cm^{-1} . Atribuíram também, a banda νCN do ácido picríco em 1155 cm^{-1} , porém Yongchi¹⁴ e colaboradores discordaram, pois no espectro obtido por eles foram observadas duas bandas em 1177 e 1156 cm^{-1} , mas acrescentaram que aquela de mais baixa energia desaparece após a coordenação do ânion 2,4,6-trinitrofenolato aos íons TR(III) por ser devida ao grupo OH fenólico, devendo-se portanto, atribuí-la como δOH e não νCN . Para as bandas de estiramento NO_2 assimétrico, Hindawey^{13,15} e colaboradores observaram aparência de três picos para o ácido pícrico, em 1560 , 1540 e 1529 cm^{-1} e a banda de estiramento simétrico NO_2 , em 1340 cm^{-1} .

Yongchi¹⁴ e colaboradores atribuíram a νCO dos picratos de TR(III) hidratados em torno de 1270 cm^{-1} (dependendo do íon metálico ocorrem variações), porém não mencionam a respeito da intensidade. Observaram também, entre dois e três picos relacionados às bandas do $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ($1580 - 1520\text{ cm}^{-1}$) e dois picos para o $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ (1370 , 1320 cm^{-1}). Issa¹⁶ e colaboradores verificaram que as bandas relacionadas aos $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ dos compostos de ácido pícrico e ligantes orgânicos são deslocadas para frequências maiores quando comparadas às bandas do ácido pícrico puro. O deslocamento dessas bandas está relacionado à interação picrato-TR(III).

Em diversos trabalhos com compostos de adição de picratos de terras raras com uma série de ligantes neutros, os autores analisaram as bandas referentes aos $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ e observaram que essas bandas nos complexos são deslocadas para regiões de frequências maiores, em relação ao ácido pícrico livre, sugerindo que os íons TR(III) estão ligados a um oxigênio de um dos grupos orto-nitro e ao oxigênio do grupo fenólico. Além do modo de coordenação de forma bidentada, em alguns trabalhos são reportadas, também, outras maneiras de interação do íon picrato, tais como: coordenado de forma monodentada, e não coordenados associados por ligações de hidrogênio¹⁷⁻²⁶.

Os aminoácidos na sua forma zwitteriônica apresentam uma banda relativamente larga e intensa na região de $3390 - 2200\text{ cm}^{-1}$, onde sobressaem as bandas características das vibrações de estiramento NH e CH. Essa banda larga

é devido às ligações de hidrogênio intramoleculares existentes nos aminoácidos livres. Bandas múltiplas de combinação e harmônicas estendem a banda até cerca de 2000 cm^{-1} . Nesta região costuma-se observar uma banda proeminente entre 2222 e 2000 cm^{-1} , atribuída a uma combinação das vibrações de deformação angular e de oscilação de torção do grupo NH_3^+ . O grupamento carboxilato absorve fortemente em $1600\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$) e mais fracamente em 1400 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{COO}$)²⁷⁻²⁹.

Para fazer as atribuições das frequências destes complexos foram consultadas várias referências²⁸⁻⁴¹ e elas se mostraram concordantes entre si com relação às atribuições sugeridas. A seguir serão relatados alguns destes trabalhos.

Barlow e colaboradores³⁰ observaram no composto de cobre com glicina, bandas de absorção próximas a 1600 e 1400 cm^{-1} e atribuíram as frequências, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$, respectivamente. Atribuíram também, a $\nu(\text{NH}_2)$ em torno de 3200 cm^{-1} , sugerindo assim que a glicina está coordenada ao metal de forma bidentada.

Devereux³¹ e colaboradores observaram para compostos de manganês com aminoácidos, as bandas nas regiões de 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} e atribuíram-nas aos estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$, respectivamente. Bandas que apareceram nas regiões de 3300 , 3200 , 3100 cm^{-1} foram atribuídas a νNH .

Nakamoto^{32,33} e colaboradores estudando complexos de glicina com metais, observaram, que a glicina coordena ao íon metálico de forma bidentada, através do átomo de nitrogênio do grupo amino e do átomo de oxigênio do grupo carboxílico. Além disso, tem sido observado também que oxigênios do grupo carboxílico não são coordenados ao metal, são ligados através de ligações de hidrogênio a moléculas de água ou a grupos de moléculas de amino ácidos vizinhos. Assim, as frequências de estiramento do grupo carboxílico ($\nu\text{ COO}$) nos complexos de aminoácidos são afetadas, tal como interações moleculares.

Jian-Hua³⁴ et al, prepararam compostos de isotiocianatos de terras raras (III) com o aminoácido alanina e verificaram que nos complexos o aminoácido permanece na sua forma zwitteriônica, excluindo a possibilidade do átomo de nitrogênio do grupo amino estar coordenado ao íon metálico e sugeriram que a coordenação do aminoácido ao íon terra rara ocorre através do oxigênio do grupo carboxilato.

A L-arginina além de apresentar bandas de estiramento NH do grupo amina do carbono α e os estiramentos do grupo carboxila, apresenta também bandas de estiramentos bem intensas na região de $1630\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, as quais são atribuídas às bandas de estiramento do grupo guanidino ($\nu\text{CN}_3\text{H}_5^+$)⁴²⁻⁴⁶.

Neste trabalho, efetuamos todas as atribuições ou tentativas de atribuições das frequências de um modo empírico, ou seja, por comparação com as atribuições fornecidas por trabalhos já descritos na literatura.

As Figuras 3.5 a 3.10 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, da L-arginina e de alguns compostos de coordenação $[\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}]$, TR = Ce, Sm, Eu e Ho] representativos da série. As principais frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas para o ácido pícrico, ligante (Arg) e todos os compostos de coordenação $[\text{TR}(\text{pic})_3.2\text{Arg}.2\text{H}_2\text{O}]$, TR = La - Lu, Y] são apresentadas na Tabela 3.2.

Pela análise dos espectros dos compostos sintetizados neste trabalho, verifica-se que todos os compostos de adição são similares. No espectro do ligante observa-se na região de $3390\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ um conjunto de bandas largas e fortes devido à ocorrência de ligações de hidrogênio intramoleculares no ligante livre mais bandas do Nujol. Comparando os espectros dos complexos de adição com este do ligante verifica-se que houve alteração nesta região e que a arginina nos complexos não está na sua forma zwitteriônica. Observam-se também nos espectros dos complexos, o deslocamento das bandas νNH do grupo amino do carbono α da arginina para frequências mais baixas ($\sim 3284, 3180, 3080\text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre (3297 e 3059 cm^{-1}) e o desaparecimento da banda de combinação na região de 2100 cm^{-1} . O decréscimo dessas frequências e o desaparecimento da banda de combinação (característica do grupo NH_3^+ da forma zwitteriônica dos aminoácidos livres) evidenciam que a arginina está coordenada ao íon terra rara através do átomo de nitrogênio do grupo amino do carbono α . As bandas referentes às vibrações $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ ($\sim 1560\text{ cm}^{-1}$) e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ($\sim 1374\text{ cm}^{-1}$), não sofreram deslocamentos significativos das frequências em relação ao ligante livre ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$, 1561 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$, 1376 cm^{-1}), indicando que este grupo não está envolvido na coordenação com o metal. Esse pequeno deslocamento pode ser devido à interação do oxigênio do grupo carboxílico com as moléculas de água através de ligações de hidrogênio.

As bandas de estiramento assimétrico ($\sim 1670\text{ cm}^{-1}$) e simétrico ($\sim 1634\text{ cm}^{-1}$) do grupo guanidino (CN_3H_5) da arginina, não sofreram deslocamentos significativos da suas frequências, em relação ao ligante livre [$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_3\text{H}_5)$, 1678 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{CN}_3\text{H}_5)$, 1620 cm^{-1}], sugerindo que este grupo também não está envolvido na coordenação com metal.

As bandas de estiramento assimétrico NO_2 (~ 1611 , 1500 cm^{-1}), encontradas nos espectros dos compostos de adição, foram deslocadas em relação ao ácido pícrico (1600 , 1535 cm^{-1}), sugerindo que os compostos estão coordenados, pelos menos em parte, aos íons terras raras de forma bidentada, através do átomo de oxigênio do grupo fenólico e um átomo de oxigênio de um dos grupos orto-nitro. Bandas $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ também apresentaram desdobramentos característicos deste tipo de coordenação. Bandas próximas a 3360 cm^{-1} foram atribuídas a νOH , indicando a presença de moléculas de água nos complexos¹⁴. Nos espectros dos complexos fica difícil identificar a banda referente ao modo vibracional de deformação angular da água ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), devido à presença de bandas da arginina e do picrato nesta região, mas como a banda que aparece nesta região é larga, sugere-se que a banda referente ao modo vibracional de deformação angular da água está presente, porém encoberta por outras bandas.

Figura 3.5. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico registrado em pastilhas de KBr

Figura 3.6. Espectro de absorção na região do infravermelho da L-arginina registrado em Nujol

Figura 3.7. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Ce(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol

Figura 3.8. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Sm(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol

Figura 3.9. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol

Figura 3.10. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol

Tabela 3.2. Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, L-arginina e dos complexos $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La – Lu e Y)

Compostos	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_3\text{H}_6)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_3\text{H}_6)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{NH})$
Ác. pícrico	1600, 1535	1344, 1314	1274	3106	-	-	-	-	-
L-arginina	-	-	-	-	1678	1620	1561	1376	3297, 3188, 3059
La	1613, 1505	1335, 1307	1264	3353	1670	1636	1560	1370	3284, 3177, 3082
Ce	1607, 1499	1336, 1306	1265	3355	1667	1634	1559	1372	3283, 3171, 3077
Pr	1611, 1507	1330, 1310	1260	3351	1667	1635	1557	1369	3284, 3178, 3077
Nd	1632, 1502	1336, 1306	1267	3357	1666	1632	1559	1372	3286, 3174, 3079
Sm	1611, 1561	1337, 1314	1266	3438	1662	1633	1561	1371	3255, 3174, 3080
Eu	1606, 1556	1339, 1309	1265	3344	1667	1634	1560	1374	3279, 3179
Gd	1610, 1546	1339, 1312	1266	3436	1663	1634	1558	1374	3251, 3175
Tb	1610, 1490	1338, 1311	1264	3436	1664	1634	1560	1373	3269, 3177, 3080
Dy	1634, 1501	1339, 1306	1268	3358	1667	1634	1560	1374	3282, 3174
Ho	1634, 1501	1338, 1304	1266	3360	1667	1634	1560	1373	3275, 3178
Er	1611, 1560	1342, 1307	1267	3355	1667	1634	1560	1374	3282, 3177
Tm	1610, 1560	1338, 1314	1266	3444	1666	1634	1560	1373	3248, 3179
Yb	1638, 1497	1338, 1305	1267	3360	1669	1638	1560	1373	3283, 3185
Lu	1636, 1561	1342, 1305	1268	3358	1669	1636	1561	1374	3283, 3166
Y	1612, 1494	1335, 1306	1269	3360	1660	1628	1562	1363	3262, 3206, 3080

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico

3.3.5. Difração de raios X (método do pó)

3.3.5.1. Considerações gerais

No método do pó, supõe-se uma amostra formada por micro-cristais, dispostos ao acaso, quando o feixe monocromático de raios X incide no pó cristalino os planos reticulares apresentam todas as orientações possíveis em relação ao feixe incidente, ocorrendo então o fenômeno de difração. A difração de raios X (método do pó) é uma ferramenta poderosa para a identificação de fases cristalinas e para análises qualitativas e quantitativas de misturas. É usada para análises de parâmetros de células unitárias como uma função da temperatura e pressão e para determinar diagramas de fases⁴⁷.

Nas investigações por difratometria de raios X (método do pó), usa-se a condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Eq. 3.1)}$$

onde, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, n é um número inteiro pequeno e d é a distância interplanar. A intensidade do feixe diminui drasticamente quando o ângulo (θ) incidente é ligeiramente diferente do requerido para uma reflexão forte, visto que as ondas refletidas não estão em fase.

No estudo das substâncias inorgânicas cristalinas a radiação K_{α} do cobre é a mais utilizada. Por não ser totalmente monocromática, recomenda-se usar o valor médio 1,5418 Å. Esta radiação é originada das transições eletrônicas do cobre, que convenientemente deixa emergir raios X de $\lambda = 1,5405$ Å (chamada de $K_{\alpha 1}$), e $\lambda = 1,5443$ Å (chamada de $K_{\alpha 2}$); e para efeito de cálculo o valor da radiação difratada deve ser considerada a média ponderada $(2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})/3$ ⁴⁷.

3.3.5.2. Difratogramas de raios X (método do pó) dos complexos

As terras raras trivalentes possuem raios iônicos semelhantes, permitindo a formação de séries isomorfas nas espécies complexas e a existência das mesmas pode ser detectada através de difratogramas de raios X (método do pó). Os difratogramas dos compostos de adição foram obtidos utilizando o difratômetro

Miniflex da Rigaku, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A radiação utilizada foi a K_{α} do Cu de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e filtro de níquel.

As Figuras 3.11 a 3.13 mostram os difratogramas de raios X dos complexos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo $\text{TR} = \text{La} - \text{Lu}$ e Y (com exceção do Pm que não foi sintetizado). As Tabelas 3.3 e 3.4 fornecem os valores das posições angulares (2θ), as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos mesmos. Através desses dados e pela comparação dos difratogramas entre si, foi sugerida a existência de uma única série isomorfa, correspondente aos compostos La - Nd e Gd - Lu (Fig. 3.12 e 3.13). Os compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{Sm}$, Eu e Y) (Fig. 3.11) são diferentes entre si e dos demais compostos da série acima, não pertencendo à série já citada e nem formando uma segunda série de compostos isomorfos.

Figura 3.11. Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{Sm}$, Eu e Y)

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Figura 3.12. Difrátogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = La, Ce, Pr, Nd, Gd e Tb)

Figura 3.13. Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = Dy - Lu)

Tabela 3.3. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares dos compostos de adição $TR(pic)_3 \cdot 2Arg \cdot 2H_2O$ (TR = La – Nd e Gd-Lu)

La			Ce			Pr			Nd			Gd			Tb		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
51	16,7	5,3	58	16,7	5,3	67	16,7	5,3	61	16,6	5,3	28	16,6	5,3	61	16,7	5,3
47	16,8	5,3	52	16,8	5,3	42	16,8	5,3	53	16,8	5,3	54	16,8	5,3	52	16,8	5,3
44	18,4	4,8	48	18,4	4,8	51	18,3	4,8	23	18,3	4,8	32	18,4	4,8	36	18,3	4,8
86	24,1	3,7	88	24,2	3,7	97	23,9	3,7	85	24,2	3,7	35	23,9	3,7	28	23,9	3,7
96	24,3	3,6	97	24,2	3,6	87	24,3	3,7	95	24,3	3,7	98	24,2	3,7	96	24,3	3,7
100	24,4	3,6	100	24,4	3,6	100	24,2	3,6	100	24,4	3,6	100	24,3	3,6	100	24,2	3,6
67	25,6	3,5	58	25,6	3,5	52	25,5	3,5	47	25,5	3,5	38	25,5	3,5	86	25,5	3,5
86	30,8	2,9	76	30,8	2,9	88	30,7	2,9	69	30,7	2,9	60	30,8	2,9	33	30,7	2,9
73	30,8	2,9	74	30,8	2,9	49	30,7	2,9	33	30,9	2,9	58	30,8	2,9	46	30,7	2,9
40	37,5	2,4	42	37,5	2,4	65	37,7	2,4	27	37,4	2,4	54	37,7	2,4	18	37,7	2,4

Continuação da Tabela 3.3.

Dy			Ho			Er			Tm			Yb			Lu		
I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)
51	16,7	5,3	82	16,7	5,3	48	16,7	5,3	94	16,7	5,3	43	16,8	5,3	44	16,7	5,3
57	16,8	5,3	91	16,7	5,3	50	16,7	5,3	81	16,8	5,3	48	16,8	5,3	49	16,8	5,3
38	18,4	4,8	43	18,3	4,8	31	18,3	4,8	53	18,3	4,8	28	18,4	4,8	38	18,4	4,8
39	23,8	3,7	40	23,8	3,7	42	23,8	3,7	71	24,0	3,7	56	24,2	3,7	57	24,1	3,7
90	24,2	3,7	83	24,2	3,7	80	24,2	3,7	86	24,2	3,7	89	24,4	3,6	87	24,3	3,7
100	24,5	3,6	100	24,4	3,6	100	24,4	3,6	100	24,4	3,6	100	24,5	3,6	100	24,4	3,6
62	25,6	3,5	55	25,5	3,5	39	25,5	3,5	64	25,6	3,5	61	25,6	3,5	67	25,6	3,5
71	30,8	2,9	74	30,8	2,9	39	30,8	2,9	79	30,8	2,9	47	30,7	2,9	67	30,8	2,9
52	30,8	2,9	62	30,8	2,9	33	30,8	2,9	87	30,8	2,9	67	30,9	2,9	56	30,9	2,9
48	37,6	2,4	27	37,4	2,4	19	37,4	2,4	54	37,4	2,4	24	37,5	2,4	40	37,5	2,4

Tabela 3.4. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $TR(pic)_3 \cdot 2Arg \cdot 2H_2O$ ($TR = Sm, Eu$ e Y)

Sm			Eu			Y		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
67	16,7	5,3	56	16,1	5,5	55	16,1	5,5
64	16,7	5,3	58	17,8	5,0	48	16,3	5,4
77	18,0	4,9	68	19,9	4,4	96	21,45	4,1
100	22,7	3,9	72	20,2	4,4	71	21,5	4,1
91	22,8	3,9	81	21,9	4,1	95	24,2	3,7
87	24,1	3,7	85	22,6	3,9	98	24,3	3,7
100	25,0	3,6	100	25,4	3,5	100	24,4	3,6
92	31,6	2,8	92	25,5	3,5	69	28,7	3,1
81	35,3	2,5	80	33,4	2,6	70	34,1	2,6
93	35,6	2,5	72	37,8	2,4	49	36,8	2,4

3.3.6. Espectroscopia de absorção e emissão na região do visível

3.3.6.1. Considerações espectroscópicas sobre os íons terras raras

Considerando-se o íon terra rara em um ambiente químico, o campo eletrostático dos íons ou moléculas polares circundantes produz pequenas perturbações nos níveis $^{2S+1}L_J$ (onde, L é o número quântico de momento orbital total, S corresponde ao número quântico de spin total e J significa o número quântico de momento angular total que é o acoplamento dos dois vetores L e S), característicos do íon livre. Os efeitos do campo cristalino são muito fracos e provocam pequenos desdobramentos desses níveis, o chamado efeito Stark (efeito de um campo elétrico exterior), que depende da simetria pontual do íon, e no máximo podem ser obtidos $2J + 1$ subníveis, se o número de elétrons f é par.

Se o número de elétrons f é ímpar, há a degenerescência binária e o número máximo de subníveis é obtido por $J + \frac{1}{2}$. A causa destes fracos desdobramentos está ligada ao fato de que os elétrons $4f$ se encontram protegidos pelos elétrons $5s^2 5p^6$ que possuem maior extensão radial, e assim, interagem com menor intensidade com o campo cristalino⁴⁸.

3.3.6.2. As transições hipersensíveis

Sabe-se que, quando a vizinhança química do íon terra rara varia, as energias das transições são muito pouco afetadas. Pode-se compreender este fato, levando-se em conta a blindagem efetiva dos elétrons $4f$ pelos elétrons restantes do “core” do íon, particularmente pelos elétrons mais externos $5s^2$ e $5p^6$. Os efeitos do meio sobre as energias dos orbitais $4f$ são extremamente pequenos. Analogamente, para a maioria das transições, as variações de intensidade são mínimas.

Apesar de a maioria das transições $f - f$ não ser sensível ao ambiente químico, algumas delas sofrem intensificação da ordem de 10 a 100 vezes, dependendo da natureza do ligante^{49,50}. São as transições hipersensíveis. As bandas hipersensíveis são influenciadas pela natureza dos ligantes e pela simetria do ambiente ao redor do íon lantanídeo.

Judd⁵¹ e Ofelt⁵² desenvolveram uma teoria que permitiu calcular as intensidades das absorções. A partir dessa época, as transições hipersensíveis foram alvo de muitas discussões teóricas. Peacock⁵³ fez uma revisão sobre o problema da intensidade e concluiu que o mecanismo estático contribui mais para a intensidade das bandas que o mecanismo vibrônico⁵⁴.

Bases teóricas têm sido propostas para explicar a hipersensibilidade:

- 1) heterogeneidade do dielétrico⁵⁵. Esta teoria supõe que há uma distribuição assimétrica dos dipolos induzidos pelo campo eletromagnético no meio que circunda o íon;
- 2) inclusão de caráter covalente nas ligações metal-ligante⁵⁶;
- 3) ausência de centro de inversão no complexo⁵⁷;
- 4) mecanismo de acoplamento dinâmico⁵⁸ onde se considera que as funções de onda do ligante são perturbadas pelo íon metálico e vice-versa, levando os

estados fundamentais e excitados do íon a terem mistura de funções de onda em um certo grau.

- 5) modelo de recobrimento simples (SOM)⁵⁹⁻⁶². Através deste modelo obtêm-se os parâmetros de campo ligante. Esses parâmetros dependem fundamentalmente da natureza e geometria de coordenação dos ligantes; estão diretamente relacionados com o fator de carga e a integral de recobrimento que é a magnitude total da sobreposição entre as funções de onda dos orbitais 4f e dos ligantes.

3.3.6.3. Regras de seleção

Geralmente, as transições envolvendo as bandas hipersensíveis ocorrem quando $\Delta J = \pm 2$, embora esta regra não seja rigorosamente obedecida⁶³. Como exemplo, podemos citar o caso das transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ no neodímio, onde $\Delta J=1$. Estas transições eletrônicas podem se dar pelos mecanismos a seguir⁶⁴:

Transição de dipolo elétrico (D. E.)

Nos espectros dos compostos de terras raras, as transições que ocorrem entre os estados eletrônicos das configurações 4f têm, na sua maioria, caráter de dipolo elétrico, e em segundo e terceiros planos, as de dipolo magnético (DM) e de quadrupolo elétrico (QE). Pela regra de Laport, as transições de dipolo elétrico são terminantemente proibidas entre estados de mesma paridade (igual configuração); entretanto, são observadas em grandes quantidades e intensidades em virtude das interações não-centrossimétricas capazes de permitir misturas de estados com paridades opostas (configurações diferentes). Deste modo, aparecem as chamadas “transições de dipolo elétrico induzido” presentes em sistemas não possuidores de centro de simetria, criados quer por um mecanismo estático, quer por mecanismo vibrônico.

O mecanismo estático aparece nos casos em que o sistema em si (ambiente ao redor do íon) não contém um centro de simetria. Já o mecanismo vibrônico surge em situação em que, pela existência de vibrações (por exemplo, agitação térmica), o centro de simetria do composto, no caso o íon central, é deslocado de sua posição de origem, tornando-se, instantaneamente, um sistema não-centrossimétrico^{65,66}.

Transição de dipolo magnético (D. M.)

Nos compostos dos íons trivalentes de terras raras, as transições de dipolo magnético são permitidas entre estados de mesma paridade e portanto podem ocorrer em compostos com centro de inversão.

Em geral estas transições são mais fracas, embora existam casos em que elas contribuem de maneira significativa nas intensidades observadas⁶³.

Quadrupolo elétrico (Q. E.)

Da mesma forma, como no caso anterior, as transições de quadrupolo elétrico são permitidas por paridade entre os estados f^n dos compostos dos íons terras raras, devendo, entretanto, apresentar intensidades consideravelmente baixas⁷⁸.

A Tabela 3.5 resume as regras de seleção para as transições eletrônicas.

Tabela 3.5. Regras de seleção para as transições eletrônicas⁶⁷

Mecanismos	Regras
Dipolo elétrico	$\Delta l = \pm 1$, significa que as perturbações das configurações diferem somente por uma substituição de elétrons d ou g $\Delta S = 0$ $\Delta J \leq 6$, com $J = 0 \rightarrow J' = 0$ a transição é proibida; $\Delta J = 2, 4, 6$ se um nível $J=0$ são permitidas, por exemplo, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ no íon Eu (III) $\Delta L \leq 6$, válida desde que J seja um bom número quântico
Quadrupolo elétrico	$\Delta S = 0$ $\Delta J \leq 2$ (exceto $J = 0 \rightarrow J' = 0, 1$) $\Delta L \leq 2$
Dipolo magnético	$\Delta l = 0$ $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0$ } válida desde que J seja um bom número $J = 0 \pm 1$, com $J = 0 \rightarrow J' = 0$ a transição é proibida

3.3.6.4. Efeito nefelauxético

Este efeito é caracterizado pelo deslocamento das bandas no espectro de absorção para a região do infravermelho, em relação ao íon livre.

O efeito nefelauxético traduz-se como a expansão da nuvem eletrônica e é uma medida de covalência na interação metal-ligante, a qual é devida, segundo Jørgensen⁶⁸, às mudanças nas integrais relativas à repulsão intereletrônica.

O efeito nefelauxético pode ser quantificado pelo parâmetro nefelauxético (β), que é dado para os íons de metal de transição d por:

$$\beta = B/B_0 \text{ (Eq. 3.2)}$$

onde, B e B_0 são os parâmetros de repulsão intereletrônica no complexo e no íon livre, respectivamente.

Para os íons lantanídeos, não se pode usar a expressão acima porque a separação de energia dos níveis $^{2S+1}L_J$ é dependente não só dos parâmetros de repulsão intereletrônica, mas também do acoplamento spin-órbita. Outra dificuldade é que não se conhecem os dados para os íons livres, com exceção do praseodímio⁶⁹.

No caso dos íons lantanídeos, o parâmetro nefelauxético pode ser calculado experimentalmente pela expressão:

$$\beta = \bar{\nu}_{\text{complexo}} / \bar{\nu}_{\text{ion aquoso}} \text{ (Eq. 3.3)}$$

onde, $\bar{\nu}$ é o número de onda das transições em cm^{-1} .

Pelo fato da grande maioria dos complexos de terras raras serem instáveis em solução aquosa, Caro e Derouet⁷⁰ discutiram detalhadamente a determinação experimental de β para os compostos no estado sólido, com ênfase para os compostos de Nd^{3+} . Segundo esses autores⁷⁰, a medida da posição da $^2P_{1/2}$ com relação ao baricentro de $^4I_{9/2}$, é limitada a um certo número de complexos caracterizados por uma forte intensidade das transições, ou seja, aqueles que mostram o efeito nefelauxético máximo. Porém, o cálculo da posição dos níveis de energia permite evitar o inconveniente e obter o efeito nefelauxético real. Este tem que ser definido com relação a uma base empírica, uma vez que não se

conhecem os dados para o íon livre. Esta base empírica, no nosso caso, é o $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, pois este possui estrutura conhecida e bandas de absorção finas, permitindo medidas precisas e pequeno deslocamento nefelauxético. A equação proposta por Caro e Derouet⁷⁰ para determinar o valor de β experimentalmente é a seguinte:

$$\beta = \frac{G^{2S+1}L_J(\text{complexo})}{G^{2S+1}L_J(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3)} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde, G é a posição do baricentro de um nível energético, dado em cm^{-1} .

O efeito nefelauxético real pode ser obtido considerando os β calculados para as várias transições:

$$\bar{\beta} = \Sigma \beta_i / n \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde, $\bar{\beta}$ é o valor médio do coeficiente nefelauxético, n é o número de níveis e i é o índice de um nível particular.

3.3.6.5. Fator de covalência

O fator de covalência expresso por $(b^{1/2})$ mede a quantidade de mistura dos orbitais 4f dos lantanídeos com os orbitais do ligante, isto é, é uma medida do caráter covalente da interação Ln – L. Este fator encontra-se relacionado com o parâmetro nefelauxético e é expresso por⁷¹:

$$b^{1/2} = [1/2 (1 - \bar{\beta})]^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde, $\bar{\beta}$ é o efeito nefelauxético real.

3.3.6.6. Parâmetro de covalência de Sinha (δ)

Este parâmetro (em porcentagem) expressa o caráter covalente nas interações entre o íon lantanídeo e o ligante⁷². Em solução, o valor de δ compreende tanto o efeito do ligante quanto o do solvente, sendo expresso por:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Segundo Sinha⁷², complexos com δ até 1,5 apresentam fraco caráter covalente e, com δ maior que 1,5, possuem caráter covalente considerável.

3.3.6.7. Algumas considerações sobre os espectros de absorção do íon Nd^{3+}

Os estudos espectroscópicos na região do visível dos complexos de Nd^{3+} geralmente são feitos com base na região hipersensível onde aparecem as transições $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$) e na região da transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ($\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$).

É comum não se distinguir as transições $^4\text{G}_{5/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e $^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ à temperatura ambiente por causa da interpenetração entre elas. Algumas vezes, a baixa temperatura, estas transições apresentam-se melhor resolvidas, podendo-se fazer distinção entre as mesmas. Para o cálculo do baricentro do $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, Carpers⁷³ e colaboradores consideraram a média aritmética como a posição dos baricentro das duas transições $^4\text{G}_{5/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$ da matriz $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ em relação ao nível fundamental, mais a energia de estabilização do campo cristalino (centro de gravidade do nível $^4\text{I}_{9/2}$) e obtiveram o valor 17329 cm^{-1} .

A transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ é muito conveniente, sob vários aspectos, porque $^2\text{P}_{1/2}$ não sofre desdobramento, independentemente da simetria do ambiente em que se encontra o íon ($J + \frac{1}{2} = 1$). Para esta transição o cálculo do baricentro da matriz $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ foi baseado nas orientações de Caro e Derouet⁷⁰, os quais admitem a banda de absorção de maior intensidade para o composto em estudo como correspondente à posição do baricentro do nível Stark de base. Para a matriz $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ o valor da absorção máxima é 23468 cm^{-1} .

Quando se considera o íon lantanídeo em um campo cristalino, há somente duas possibilidades de desdobramento dos níveis de energia, quanto ao número de componentes quando J é fracionário⁷⁴.

O nível fundamental do Nd^{3+} é o $^4\text{I}_{9/2}$; assim, a transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, observada próximo a 430 nm daria três linhas (simetria cúbica) ou cinco linhas (simetria não cúbica), já que o nível $^2\text{P}_{1/2}$ não é desdobrado pelo campo cristalino.

Para um átomo de configuração $4f^n$, sendo n ímpar (como é o caso de Nd^{3+}), praticamente todas as transições são permitidas, exceto no caso muito raro de simetria cúbica (O_h e T_d)⁷⁰.

Portanto, podemos concluir (com base no espectro de absorção) que um determinado complexo de neodímio possui simetria cúbica ou não cúbica (exceto no caso da simetria D_{4d}), sendo muito difícil uma escolha entre os 32 grupos pontuais possíveis.

3.3.6.8. Espectro de absorção na região do visível do complexo de neodímio

O espectro de absorção na região do visível para o complexo $Nd(pic)_3.2Arg.2H_2O$, foi obtido no estado sólido à temperatura ambiente (298 K) utilizando o espectrofotômetro Zeiss DMR-10. O composto foi disperso em silicone e colocado numa célula de quartzo de janelas soltas com 0,5 mm de caminho óptico e registrado na região 564 – 608 nm, correspondente às transições hipersensíveis $^4G_{5/2}, ^2G_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$. O baricentro ($G^{2S + 1L_J}$), em cm^{-1} , dessas bandas foi obtido utilizando um programa computacional onde, para os cálculos faz-se à integração numérica da curva pelo uso da regra de Simpson⁷⁵ levando-se em consideração a correção da linha de base do espectro. Através do valor obtido desse baricentro e de uma matriz de fluoreto de lantânio dopado com Nd^{3+} (item 3.3.6.7), foi calculado o parâmetro nefelauxético (Eq.3.4) e através deste obteve-se o fator de covalência (Eq. 3.6) e o parâmetro de Sinha (Eq. 3.7).

Os valores encontrados para o parâmetro nefelauxético (β), fator de covalência ($b^{1/2}$) e parâmetro de Sinha (δ), estão relacionados na Tabela 3.6. Os valores obtidos sugerem que o composto de neodímio possui caráter covalente baixo. Não foi possível obter o baricentro da transição $^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$, porque o ânion picrato absorve fortemente na região desta transição.

Tabela 3.6. Parâmetros obtidos para o complexo $Nd(pic)_3.2Arg.2H_2O$ no estado sólido à temperatura ambiente ($\cong 294$ K)

G_{composto}	G_{matriz}	β	$b^{1/2}$	δ
17150	17329	0,990	0,071	1,0

A Figura 3.14 nos mostra o espectro de absorção na região do visível para o composto de neodímio no estado sólido à temperatura ambiente.

Figura 3.14. Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido no estado sólido à temperatura ambiente

3.3.6.9. Espectros de emissão na região do visível

A luminescência na química de coordenação é um instrumento valioso por auxiliar na caracterização dos complexos. É, também, um dos mais estudados e conhecidos fenômenos dos íons terras raras. O estudo da espectroscopia de luminescência nos dá informações valiosas referentes ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos complexos de terras raras, possibilitando também sugerir a estrutura provável do composto estudado⁷⁶.

3.3.6.9.1. O caso específico do íon európio

O íon Eu^{3+} difere dos demais íons tripósitivos das terras raras por apresentar, geralmente, uma fluorescência excepcionalmente intensa oriunda de seus níveis bem definidos. Os compostos de coordenação de Eu(III) têm sido mais estudados que aqueles dos demais íons, em razão de suas linhas de emissão serem fortes e bem características, principalmente aquelas provenientes do estado $^5\text{D}_0$, que, por não se desdobrarem no campo ligante em componentes Stark, auxiliam na

interpretação do sítio de simetria em estudo. O número de bandas que aparece em um espectro de emissão do íon Eu^{3+} nos fornece informações a respeito do sítio de simetria ao redor do íon⁷⁷.

Para o íon Eu^{3+} (configuração $4f^6$), o estado fundamental é o 7F_0 , que também não sofre desdobramento pelo campo cristalino. Os níveis ressonantes excitados 5D_0 , 5D_1 e 5D_2 originam transições para todos os multipletes 7F_J devendo aparecer no espectro um considerável número de linhas. Algumas dessas transições, simultaneamente proibidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico e de dipolo magnético, podem ser observadas em razão das misturas entre diferentes estados criadas pela ação do campo cristalino⁷⁸.

Considerando a emissão partindo do nível 5D_0 do íon Eu^{3+} (nível inicial $J = 0$) e aplicando as regras de seleção anteriormente definidas, apresentamos na Tabela 3.7 as transições e seus respectivos comprimentos de onda. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 3, 5$) são de baixas intensidades, fato este observado em vários espectros.

Tabela 3.7. Luminescência característica das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para complexos de Eu (III) em solução⁶⁷

Transições	Faixa (nm)	I ^a	Di ^b	Comentários
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	577 – 581	(vw)	D.E.	transição proibida não-degenerada; ganha intensidade através da mistura de J nas simetrias C_s , C_n e C_{nv} .
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585 – 600	(s)	D.M.	permitida; intensidade quase independente do meio; forte atividade óptica
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 – 625	(s-vs)	D.E.	hipersensível ($\Delta J = 2$); ausente se o íon encontra-se em um centro de inversão
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640 – 655	(vw)	D.E.	proibida, geralmente muito fraca; a mistura de J adiciona um caráter de dipolo magnético
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680 – 710	(m-s)	D.E.	sensível ao ambiente do Eu ($\Delta J = 4$)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	740 – 770	(vw)	D.E.	proibida; raramente observada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	810 – 840	(vw)	D.E.	raramente registrada

^aIntensidade: vw = muito fraco, m = médio, s = forte, vs = muito forte

Para se tentar atribuir a simetria e eventualmente a geometria das espécies em estudo, procura-se registrar o espectro a baixas temperaturas (4 K ou 77 K). Nestes casos há melhor resolução das linhas, eliminando-se, em grande parte, os acoplamentos vibrônicos, permitindo identificar as transições eletrônicas. Estas permitirão através das correlações feitas por Forsberg⁷⁷, para as transições: $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, sugerir as simetrias e muitos casos a geometria das espécies⁷⁸. Existem ainda algumas observações importantes: assim, segundo Porcher e Caro⁷⁹, a presença de banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, no espectro, evidencia para o composto uma das seguintes simetrias: C_n , C_s ou C_{nv} ($n = 2, 3, 4, \dots$ e $n' = 2, 3, 4, 6$). Estes autores ainda consideram que, quando as intensidades das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são maiores que $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, há ausência de centro de inversão e vice-versa.

3.3.6.10. Espectros de excitação, emissão e tempo de vida do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os espectros de emissão e excitação na região do visível para o composto de európio no estado sólido foram obtidos em espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog 1681, utilizando lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de excitação. Os tempos de vida foram obtidos usando o espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog F212I com acessório de fosforimetria acoplado, fosforímetro 1934-D, utilizando lâmpada pulsada de xenônio de 150 W.

O espectro de excitação (Fig. 3.15) foi registrado na região de 250 - 590 nm, à temperatura ambiente (298 K), com máximo de emissão fixado em 611 nm. Observa-se nesta região uma banda larga referente à banda do ânion picrato. Além disso, são observadas bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais 4f as quais estão sobrepostas à banda larga do íon picrato.

Os espectros de emissão na região do visível do composto de európio também no estado sólido foram registrados à temperatura ambiente (298 K) (Fig. 3.16) e do nitrogênio líquido (77 K) (Fig. 3.17), na região de 560 - 720 nm, com excitação em 394 nm. Os espectros de emissão dos complexos registrados a 77K apresentam o mesmo perfil que aquele obtido à temperatura ambiente, porém com uma resolução espectral maior. Isso indica que não ocorrem modificações estruturais nos complexos. Verifica-se também que o número de picos das

transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) são maiores do que $2J + 1$ e suas bandas são largas, indicando a presença de mais de um ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Este fato também é evidenciado pelo comportamento biexponencial das curvas de decaimento de luminescência. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sugere que somente as simetrias C_n , C_{nv} e C_s são possíveis⁷⁹, porém como os picos não estão bem definidos (os picos são largos e em algumas transições aparecem mais picos que $2J + 1$) fica difícil a atribuição de uma dessas simetrias. No entanto, podemos sugerir que há ausência de centro de simetria no composto devido às bandas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ serem mais intensas que as bandas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Os tempos de vida obtidos das curvas de decaimento da luminescência do estado emissor 5D_0 (Figs. 3.18 e 3.19) são: $\tau_1 = 122,2 \mu\text{s}$ e $\tau_2 = 346,3 \mu\text{s}$ (298K), $\tau_1 = 318,0 \mu\text{s}$ e $\tau_2 = 2292,4 \mu\text{s}$ (77K).

Figura 3.15. Espectro de excitação do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$

Figura 3.16. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 3.17. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77K, $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 3.18. Curva de decaimento radiativo da emissão originada em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298 K)

Figura 3.19. Curva de decaimento radiativo da emissão originada em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77 K

3.3.6.11. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os espectros foram obtidos no espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog 2 com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680.

O espectro de emissão do composto de gadolínio (Fig. 3.20) foi obtido a fim de determinar a posição do estado tripleto excitado de menor energia do ligante uma vez que o primeiro estado excitado ${}^6\text{P}_{7/2}$ (em torno de 32000 cm^{-1}) do íon Gd^{3+} encontra-se acima do estado tripleto excitado do ligante, o que desfavorece transferência de energia ligante-metal. O espectro registrado na região de 420 – 720 nm a 77 K e com excitação monitorada a 350 nm mostra uma banda larga oriunda da fosforescência do ânion picrato. A posição atribuída ao estado tripleto do ânion picrato no complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, considerando a banda de emissão máxima, é por volta de 17007 cm^{-1} porém, considerando a condição de menor energia (“zero fonon”) o valor encontrado é próximo de 13889 cm^{-1} .

Figura 3.20. Espectro de emissão do composto $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$

O espectro do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido (Fig. 3.21), registrado na faixa de 420 – 720 nm à temperatura ambiente (298 K) não mostra as transições características da emissão do íon Tb^{3+} e somente uma banda larga devida à fosforescência do ânion picrato. Este fato ocorre devido ao nível emissor ${}^5\text{D}_4$ ($\sim 20400\text{ cm}^{-1}$) do íon Tb^{3+} estar localizado acima do estado tripleto excitado

de menor energia do ligante, impossibilitando a transferência de energia ligante-metal.

Figura 3.21. Espectro de emissão do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$

3.3.7. Análise térmica

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas, nas quais uma propriedade física ou química da substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura⁸⁰⁻⁸².

Os estudos de decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos para o desenvolvimento dos processos de sínteses de novos materiais e da produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como para a caracterização de materiais diversos⁸³⁻⁸⁴.

O emprego de métodos térmicos, principalmente TG/DTG, DTA e DSC, como uma ferramenta para o estudo da ligação e estrutura de compostos de coordenação tem despertado o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos, no entanto, na literatura encontram-se poucos trabalhos sobre o comportamento térmico de complexos metálicos⁸⁵⁻⁹⁰.

Os trabalhos existentes utilizam-se da interpretação das curvas termoanalíticas para propor etapas de decomposição ou avaliar a estabilidade térmica dos compostos em estudo. A caracterização de intermediários de reação é realizada

por técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X (método do pó) e análises químicas⁸⁵⁻⁹⁰.

Em vista disso, neste trabalho o estudo dos complexos de picratos de terras raras e aminoácidos foi realizado utilizando as técnicas termoanalíticas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.3.7.1. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

A termogravimetria (TG) baseia-se nas variações de massa da amostra (perda ou ganho de massa) determinadas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento⁹¹. É uma técnica extremamente útil e associada a outras técnicas instrumentais, adquire aplicabilidade quase ilimitada, fornecendo meios para penetrar mais profundamente e com grande objetividade na estrutura das mais variadas substâncias e materiais.

O emprego da termogravimetria aos compostos das terras raras tem os seguintes objetivos:

- 1) estudo detalhado da pureza e da decomposição térmica;
- 2) determinação de umidade e da existência de água de cristalização bem como reconhecimento e conteúdo dos resíduos finais;
- 3) auxilia a calorimetria exploratória diferencial na determinação de características físicas dos compostos, como por exemplo: ponto de fusão e sublimação de sólido e volatilização de ligantes e produtos de decomposição;
- 4) decomposição de materiais explosivos;
- 5) estudos cinéticos.

A curva de perda e/ou ganho de massa em função da temperatura, denominada termogravimetria (TG), fornece informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra inicial e de quaisquer compostos intermediários que possam ser formados e a composição do resíduo⁹¹. A curva DTG é a derivada primeira da curva TG. Na curva DTG as inflexões correspondentes às variações de massa observadas na curva TG, são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Ela é usada normalmente juntamente com a curva TG porque representa as

mudanças de massa de um modo mais visivelmente acessível (maior resolução), além de permitir a pronta determinação da temperatura na qual a velocidade de variação de massa é máxima (temperatura de pico da DTG). Outra vantagem é a identificação com maior precisão do início e final dos eventos de perda de massa⁹¹.

Na termogravimetria, assim como qualquer outra técnica instrumental, existe um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Basicamente os fatores que podem influenciar a resolução das curvas TG/DTG, são: massa de amostra, razão de aquecimento do forno, natureza do gás que atua sobre a amostra, material e geometria do porta amostra^{91,92}.

3.3.7.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) baseia-se nas diferenças de energia fornecidas à amostra e a um material de referência, mantidas na mesma temperatura ($\Delta T = T_s - T_r = 0$), enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura⁹¹. A curva de fluxo de calor em função da temperatura, denominada curva DSC, fornece informações sobre eventos físicos ou químicos que ocorrem na amostra durante o aquecimento ou resfriamento. Os eventos térmicos sofridos pela amostra durante o aquecimento ou resfriamento aparecem como desvios da linha base na curva DSC. Esses eventos podem ser de natureza endotérmica ou exotérmica, o que depende da energia compensada em relação à amostra e o material de referência. A área referente aos picos na curva DSC corresponde à energia liberada ou absorvida numa reação^{91,92}.

Foram desenvolvidos dois modos de DSC: de compensação de potência (desenvolvido pela Perkin-Elmer Corporation) e de fluxo de calor (desenvolvido por outras empresas).

No DSC com compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetido, ocorre uma

modificação na potência de entrada do forno correspondente, de maneira a anular essa diferença. No DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos de dimensões idênticas, localizados sobre um disco termoeletrico de *constantan* e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e referência, e o fluxo de calor diferencial (ΔT) entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Assim, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares.

A diferença entre esses dois modos de DSC consiste na apresentação dos resultados. Nas curvas DSC com compensação de potência foi adotada a convenção da termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado por um pico descendente⁹¹.

Para o estudo dos complexos de picratos de terras raras com aminoácidos foi empregado um DSC com fluxo de calor.

3.3.7.3. Análise térmica da Arg e dos compostos TR(pic)₃.2Arg.2H₂O

As curvas TG/DTG foram obtidas utilizando-se a termobalança Shimadzu modelo TGA-50 na faixa de aquecimento de 25 a 900 °C, sob atmosferas dinâmicas de ar comprimido e nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg (complexos) e 2 mg (Arg), em cadinho de platina e razão de aquecimento de 2 e 10 °C min⁻¹. As curvas DTG foram obtidas calculando-se a derivada primeira das curvas TG. A termobalança foi verificada com oxalato de cálcio.

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se a célula calorimétrica Shimadzu modelo DSC-50 na faixa de aquecimento de 25 a 500 °C. Empregou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg (complexos) e 2 mg (ligante), cápsula de Al parcialmente fechada e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A célula calorimétrica foi calibrada com índio (ponto de fusão 156,6 °C e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,54 \text{ J g}^{-1}$) e zinco (ponto de fusão 419,6 °C).

3.3.7.3.1. Análise Térmica do ligante (Arg)

Devido à escassez de trabalhos na literatura que relatam o comportamento térmico da L-arginina (Arg) e para melhor entendimento do comportamento térmico dos complexos formados, realizamos um estudo cuidadoso desse ligante utilizando as técnicas termoanalíticas TG/DTG e DSC.

As curvas TG/DTG (Fig. 3.22), obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, evidenciaram que a L-arginina sofre um processo de perda de água superficial ($0,5\text{H}_2\text{O}$) ou de umidade em uma faixa de temperatura de 25 a 130 °C ($\Delta m = 4,5\%$). Após a desidratação, o material apresenta-se estável termicamente até 235 °C, onde se iniciam os processos de decomposição térmica com formação intermediária de material carbonácio, ocorrendo os mesmos nas seguintes faixas de temperatura e percentuais de perda de massa: 235 – 300 °C ($\Delta m = 28\%$), 300 – 460 °C ($\Delta m = 29\%$) e 460 – 900 °C ($\Delta m = 37\%$). A curva DSC (Fig. 3.22) evidenciou inicialmente um evento endotérmico na faixa de temperatura entre 25 a 90°C ($\Delta H = 26,63 \text{ kJ mol}^{-1}$) relativo à desidratação. Após esse evento o material apresenta-se estável termicamente até uma temperatura em torno de 200 °C, onde é possível observar dois eventos endotérmicos nas temperaturas de pico de 217 °C ($\Delta H = 11,84 \text{ kJ mol}^{-1}$) e 243 °C ($\Delta H = 102,85 \text{ kJ mol}^{-1}$). Como a fusão seguida da decomposição da arginina ocorre em torno de 244 °C (item 3.1), este pico em 217 °C não poderia ser atribuído à fusão desse material, evidenciando assim, a existência de polimorfismo para L-arginina. Para confirmar a existência de mais de uma forma cristalina, foi obtida a curva DSC da L-arginina com aquecimento até 230 °C, seguida de resfriamento à temperatura ambiente e posterior reaquecimento até 500 °C. Neste caso pode-se observar que o primeiro pico endotérmico ($T_{\text{pico}} = 217^\circ\text{C}$) desaparece indicando a transformação para a forma cristalina mais estável (Fig. 3.23).

Figura 3.22. Curvas TG/DTG e DSC da Arg obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 2 mg

Figura 3.23. Curvas DSC da Arg a) obtida após aquecimento à $227 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento até temperatura ambiente e b) sem interrupção do aquecimento, em ambos os casos, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

3.3.7.3.2. Estudo térmico dos sais

Para auxiliar na interpretação do estudo térmico dos complexos, utilizamos os resultados obtidos do estudo térmico dos sais, $\text{TR(pic)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, realizado por Miranda Jr. et al.¹¹. Eles fizeram um estudo cuidadoso do comportamento térmico dos picratos de terras raras hidratados por meio das técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DSC). Determinaram o número de moléculas de água para todos os picratos e verificaram que a decomposição dos mesmos ocorre em três etapas. A primeira dessas se refere à desidratação, que se inicia à temperatura ambiente (para os compostos La – Sm e Ho – Lu) e aproximadamente 100 °C (para os compostos Eu – Dy), finalizando em aproximadamente 250 °C. O segundo e terceiro eventos correspondem à decomposição dos picratos que se inicia a aproximadamente 250 °C para quase todos os picratos com exceção daqueles de Tm, Yb e Lu, para os quais se inicia por volta de 300 °C e finaliza por volta de 600 °C com formação dos respectivos óxidos.

3.3.7.3.3. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) dos complexos $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ao analisar as curvas TG/DTG, observa-se que todos os compostos apresentam comportamentos térmicos semelhantes. Para discutirmos os resultados com mais detalhe, escolhemos como representativo da série o composto de lantânio, $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como pode ser observado na Figura 3.24, a decomposição térmica deste complexo se dá em cinco etapas principais. A primeira etapa corresponde à desidratação (eliminação de 2 moléculas de H_2O) e ocorre na faixa de temperatura 25 – 110 °C com variação de massa de 3%. Cálculos efetuados sugerem que o segundo evento que ocorre na faixa de 110 – 178 °C seja referente à eliminação de moléculas de amônia do grupo guanidino da Arg (2NH_3), com perda de massa que corresponde a 2,8%. Os três eventos posteriores apresentam-se de forma bem definida, iniciando-se em temperaturas próximas a 180 °C e finalizando a 900 °C, com formação dos respectivos óxidos. Sugere-se que o primeiro desses, na faixa de temperatura 178 – 260 °C, corresponda à eliminação de uma molécula de arginina (cadeia carbônica principal, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$) com variação de massa de 13%; o segundo evento que

ocorre na faixa de temperatura 260 – 389 °C, eliminação de mais uma molécula de arginina ($C_6H_{11}N_3O_2$) e uma molécula de picrato ($C_6H_2N_3O_7$) correspondendo a 31,8% de perda de massa. O último evento na faixa de temperatura 389 – 900 °C, corresponde à eliminação de duas moléculas de picrato ($C_6H_2N_3O_7$) com variação de massa de 37,7%. A decomposição térmica dos demais compostos ocorre de forma similar a este de lantânio; a Tabela 3.8 traz os dados extraídos das curvas de todos os compostos e as curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos mesmos são apresentadas no Apêndice A.

Foram obtidas curvas TG/DTG variando as condições utilizadas, tais como: atmosfera (ar e nitrogênio) (Fig. 3.25) e razão de aquecimento (2 °C min^{-1} , Fig. 3.26 e 10 °C min^{-1} , 3.27). Na análise dessas curvas não foram encontradas alterações significativas entre as mesmas, ocorrendo apenas um leve deslocamento das temperaturas para pontos mais baixos em decorrência da influência da atmosfera de ar. Isto sugere que as variações das condições utilizadas não interferem na decomposição térmica dos complexos.

Vale ressaltar que os dados obtidos da termogravimetria estão em concordância com os dados obtidos das técnicas já descritas anteriormente.

3.3.7.3.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos complexos $TR(pic)_3.2Arg.2H_2O$

Os eventos térmicos observados na curva DSC do composto $La(pic)_3.2Arg.2H_2O$, estão em concordância com aqueles observados na termogravimetria. A curva DSC mostra dois eventos endotérmicos nas faixas de temperaturas 27 – 106 °C e 106 – 170°C correspondentes à remoção das moléculas de água e de amônia, respectivamente. Os dois eventos posteriores são exotérmicos e foram atribuídos à decomposição da cadeia carbônica principal da arginina e dos picratos (Fig. 3.24). As temperaturas de picos da desidratação e decomposição e as respectivas energias envolvidas (ΔH) de todos os compostos são apresentadas na Tabela 3.8. As curvas DSC dos demais compostos são apresentadas no Apêndice A.

Figura 3.24. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG) e nitrogênio (DSC) (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura 3.25. Curvas TG/DTG do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura 3.26. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de 2°C min^{-1} , atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura 3.27. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Tabela 3.8. Resultados obtidos das curvas TG/DTG e DSC para os compostos TR(pic)₃.2Arg.2H₂O

TR	Etapa 1			Etapa 2			Etapa 1 + Etapa 2			Etapa 3			Etapa 4			Etapa 3 + Etapa 4			Etapa 5 ^a		
	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)
La	3,0	75	76	2,8	156	118	12,8	222	214	29,1	306	288	12,8	222	214	39,2	472	-1675	39,2	472	
Ce	3,1	54	84	2,8	178	126	12,1	216	208	24,5	295	277	12,1	216	208	42,2	386	-1738	42,2	386	
Pr	3,0	73	63	3,0	128	116	12,1	226	217	26,8	305	287	12,1	226	217	39,2	470	-2109	39,2	470	
Nd	2,9	81	79	2,8	126	122	12,8	225	215	29,8	307	290	12,8	225	215	37,9	477	-1974	37,9	477	
Sm	2,4	73	72	3,1	122	108	12,6	234	220	29,8	314	296	12,6	234	220	34,9	482	-2443	34,9	482	
Eu	2,8	52	54	2,8	124	114	12,5	224	208	27,9	306	290	12,5	224	208	37,0	459	-2099	37,0	459	
Gd	2,8	70	85	3,0	102	114	12,9	229	219	31,5	313	296	12,9	229	219	36,8	496	-1953	36,8	496	
Tb	2,4	47	76	3,3	136	118	11,2	220	222	29,1	314	297	11,2	220	222	36,4	493	-2497	36,4	493	
Dy	3,0	82	86	2,9	144	122	13,0	230	219	30,1	311	294	13,0	230	219	34,8	502	-2192	34,8	502	
Ho	3,1	82	86	2,8	127	127	12,7	228	218	25,5	311	294	12,7	228	218	39,3	501	-2238	39,3	501	
Er	3,0	75	74	2,9	128	135	12,6	235	224	24,4	311	295	12,6	235	224	37,4	511	-2447	37,4	511	
Tm	3,0	73	73	2,8	130	121	13,9	235	224	27,9	314	298	13,9	235	224	36,3	519	-2350	36,3	519	
Yb	3,1	83	73	2,8	131	133	14,9	235	225	31,6	317	301	14,9	235	225	33,4	518	-2165	33,4	518	
Lu	2,9	75	74	2,8	128	132	12,1	236	225	30,8	316	300	12,1	236	225	31,5	535	-1959	31,5	535	
Y	3,0	46	67	2,7	145	141	13,0	226	216	30,6	315	297	13,0	226	216	37,1	501	-2285	37,1	501	

T = temperatura de pico ^aO último pico não foi observado no DSC

3.3.7.3.5. Análise dos resíduos

Os resíduos da decomposição térmica dos complexos obtidos a 900 °C em mufla foram caracterizados por difração de raios X (método do pó) como sendo óxidos de terras raras, concordando com os valores calculados a partir dos dados obtidos da termogravimetria (Tabela 3.1). Os difratogramas de raios X obtidos dos resíduos dos compostos $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram comparados aos difratogramas obtidos de óxidos comerciais (99,9%), calcinados a 900 °C, observando-se o mesmo perfil difratométrico, o que sugere que se trata do mesmo composto. Nas Figuras 3.28 a 3.31 são apresentados os difratogramas de raios X dos compostos (La e Lu), como representativos da série de compostos, e os difratogramas obtidos dos respectivos óxidos comerciais.

Figura 3.28. Difratoograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900 °C em mufla

Figura 3.29. Difratoograma de raios X do La_2O_3 (99,9% de pureza), calcinado a 900 °C

Figura 3.30. Difratoograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido a 900 °C em mufla

Figura 3.31. Difratoograma de raios X do Lu_2O_3 (99,9% de pureza), calcinado a 900 °C

3.4. Referências

1. Lehninger, A. L.; *Bioquímica*; Tradução: Magalhães, J. R.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1976, vol.1, cap. 4.
2. Lehninger, A. L.; *Princípios Bioquímica*; Tradução: Simões, A. A.; Lodi, W. R.; Sarvier, 2002, cap. 5.
3. Evoy, D.; Lieberman, M. D.; Fahey, T. J.; *J. M. Daly, Nutrition* **1998** *14*, 611.
4. Felig, P.; *Annu. Rev. Biochem.* **1975**, *44*, 933.
5. Schauder, P.; Wahren, J.; Paoletti, R.; Bernardi, R.; Rinetti, M.; *Branched-Chain Amino Acids. Biochemistry, Physiopathology and Clinical Science*; Raven Press: New York, 1992.
6. Marchini, J. S.; Lambertini, C. R.; Ferriolli, E.; Dutra de Oliveira, J. E.; *Braz. J. Med. Biol. Res.* **2001**, *34*, 1277.
7. Hishikawa, K.; Nakaki, T.; Suzuki, H.; Saruta, T.; Kato, R.; *Lancet* **1991**, *337*, 683.
8. D'Assunção, L. M.; *Carbonatos Básicos de Lantanídeos e Ítrio*; Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
9. Silberrad, O.; Phillips, H. A.; *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 474.
10. Nakagawa, K.; Amita, K.; Mizuno, H.; Inoue, Y.; Hakushi, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2037.
11. Miranda Jr., P.; Matos, J. R.; Mercuri, L. P.; Araújo, M. P. B. M.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; *J. Therm. Anal. Calor.* **2002**, *67*, 465.
12. Lyle, S. J.; Rahman, M. M.; *Talanta* **1963**, *10*, 1177.
13. Hindawey, A. M.; L Ei-Ansary, A.; Marghalani, Y. A.; Issa, R. M.; *Egypt. J. Chem.* **1980**, *23*, 251.
14. Yongchi, T.; Yingquiu, L.; Jiazan, N.; *J. Mol. Sci.* **1987**, *5*, 83.
15. Issa, R. M.; M. Hindawey, A.; Nassar, A. M. G.; *Egypt. J. Chem.* **1976**, *19*, 565.
16. Issa, R. M.; Shoukry, A. F.; Hindawey, A. M.; El-Ansary, A. L.; *Egypt. J. Chem.* **1981**, *24*, 39.
17. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Del Pra A.; Bombieri, G. *Acta Cryst.* **1994** *C50*, 1458.
18. Vicentini, G.; Zinner, L.B.; Zinner, K.; *Koord. Khim.* **1991**, *17*, 422.
19. Jardino, S. A.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 91.
20. Marinho, E. P.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Zukerman-Schpector, J.; Zinner, K.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *303*, 116.
21. Delboni, L. F.; Oliveira G.; Castellano, E. E., Zinner, L. B.; Braun, S.; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 169.
22. Umeda, K.; Carvalho, C. C.; Isolani, P. C.; Zukerman-Schpector, J.; Vicentini, G.; Itri, R.; *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 174.

23. Nunes, C. C. F.; Zinner, K.; Zinner, L. B.; Carvalho, C. C.; Zukerman-Schpector J.; Vicentini, G.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 292, 249.
24. Liu, S-X.; Liu, W-S.; Tan, M-Y.; Yu, K-B.; *Polyhedron* **1997**, 16, 1491.
25. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Bombieri, G.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 357.
26. Miranda Jr., P.; Zukerman-Schpector J.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 141.
27. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Ganabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
28. Rosado, M. T.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R.; *Vibrational Spectrosc.* **1998**, 16, 35.
29. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A. Wiley Interscience Publication: USA, 1978.
30. Barlow, S. M.; Kitching, K. J.; Haq S.; Richardson, N. V.; *Surface Science* **1998**, 401, 322.
31. Devereux, M.; Jackman, M.; McCann, M.; Casey, M.; *Polyhedron* **1998**, 153.
32. Condrate, R. A.; Nakamoto, K.; *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2590.
33. Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4528.
34. Jian-Hua, Z.; Hong-Gou, L.; Bem-Gao, J.; Zhao-He, Y.; *J. Thermal Anal.* **1993**, 39, 1431.
35. Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2743.
36. Indrasenan, P.; Lakshmy, M.; *Indian J. Chem.* **1997**, 36A, 998.
37. Torres, J.; Kremer, C.; Kremer, E.; Domínguez, S; Mederos, A.; Arrieta, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 335, 175.
38. Watt, G. W.; Knifton, J. F.; *Inorg. Chem.* **1967**, 6 1010.
39. Epp, A.; *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1283.
40. Amrallah, A. H.; Abdalla, N. A.; El-Haty, E. Y.; *Talanta* **1998**, 46, 491.
41. Greenstein, J. P.; *Chemistry of the Amino Acids*; Wiley: New York, 1961, vol. 2.
42. Chapo, C. J.; Paul, J. B.; Provencal, R. A.; Roth, K.; Saykally, E. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12956.
43. Barth A.; *Progress in Biophys. Mol. Biol.* **2000**, 74, 141.
44. Chirgadze, Y. N.; Fedorov, O. V.; Trushina, N. P.; *Biopolymers* **1975**, 14, 679.
45. Venyaminov, S. Y.; Kalnin, N. N.; *Biopolymers* **1990** 30, 1243.
46. Mukerji, S.; Kar, T.; *Mat. Research Bulletin* **1998**, 33, 619.
47. Azároff L. V.; Buerger, M. J.; *The Powder Method in X-ray Crystallography*; McGraw W-Hill Book Company: N. Y., 1958.
48. Nascimento, A. B.; *Compostos de Adição de Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH)*; Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1977

49. Karraker, D. G.; *J. Chem. Ed.* **1970**, *47*, 424.
50. Sinha, S. P.; *Complexes of the Rare Earths*; Pergamon Press: N. Y., 1966.
51. Judd, B. R.; *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750.
52. Ofelt, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
53. Peacock, R. D.; *Struct. Bonding.* **1975**, *22*, 83.
54. Mason, S. F.; Peacock, R. D.; Stewart, B.; *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *29*, 149.
55. Jørgensen, K. C.; Judd, B. R.; *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 281.
56. Choppin, G. R.; Henrie, D. E.; Buijs, K.; *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1743.
57. Judd, B. R.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 839.
58. Spedding, F. H.; *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 777.
59. Malta, O. L.; *Chem. Phys. Letters* **1982**, *87*, 27.
60. Malta, O. L.; *Chem. Phys. Letters* **1982**, *88*, 353.
61. Auzel, F.; Malta, O. L.; *J. Physique* **1983**, *44*, 201.
62. Malta, O. L.; Ribeiro, S. J. L.; Faucher, M.; Porcher, P.; *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 587.
63. Peacock, R. D.; *J. Mol. Struct.* **1978**, *46*, 203.
64. Gruen, D. M.; Debock, C. W.; McBeth, R. L.; *Lanthanides and Actinides Chemistry Adv. in Chem. Series*; ACS: Washington, 1967.
65. McClure, D. S.; *Solid State Phys.* **1959**, *9*, 399.
66. Broer, L. J. F.; Gorter, C. J.; *J. Hoogschagen. Phys.* **1945**, *11*, 231.
67. Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*; Elsevier: New York, 1989.
68. Jørgensen, C. K.; *Proc. Inorg. Chem.* **1962**, *4*, 73.
69. Sugar, J.; *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, *55*, 1058.
70. Caro, P.; Derouet, J.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, *1*, 46.
71. Henrie, D. E.; Choppin, G. R.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 477.
72. Sinha, S. P.; *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 57.
73. Casper, H. H.; Rast, H. E.; Buchanan, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3214.
74. Wybourne, B. G.; *Spectroscopic properties of rare earths*; Interscience: N. Y., 1965.
75. McCracken, D. D.; Dorn, W. S.; *Numerical Methods and Fortran Programming*; Wiley: N. Y., 1966.
76. Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*; Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975.
77. Forsberg, J. H.; *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 195.
78. Sinha, S. P.; *Europium*; Spring-Verlag: New York, 1967,

79. Porcher, P.; Caro, P.; *Seminaires de Chime de l'etat solid* **1972**, 5, 141.
80. Haines, P. J.; *Thermal Methods of Analysis: Principles, Aplications and Problems*, Glasgow; Blackie Academic & Professional: London, 1995.
81. Ionashiro, M.; Giolito, I.; *Cerâmica* **1980**, 26, 17.
82. Giolito, I.; Ionashiro, M.; *Cerâmica* **1988**, 34, 163.
83. Marinho, E. P.; Melo, D.M.A.; Zinner, L. B.; Zinner, K.; Matos, J. E .X.; *J. Alloys Compd.* **1998**, **275**, 795.
84. Yukawa, Y.; Shirotori, S.; Minagawa, K.; Masuda, Y.; *J. Alloys Comp.* **1998**, 266, 123.
85. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; Araújo, M. P. B. M.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 75.
86. Luiz, J. M.; Matos, J. R.; Ionashiro, M.; *An. Assoc. Bras. Quím.* **1998**, 47, 296.
87. Miranda Jr., P.; *Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalíticos de Picratos de Lantanídeos Hidratados, dos Ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) e de seus Compostos de Adição*; Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 2000.
88. Felsner, M. L.; *Compostos de Coordenação de Cobalto com Bases de Schiff: Estudo do Comportamento Térmico e Eletroquímico*, Dissertação de Mestrado IQ-UNESP, Araraquara, 1997.
89. Silva, A. O.; *Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Nitrilotriacetatos de Terras Raras*, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 2000.
90. Martins, T. S.; *Síntese, Caracterização e Estudo Térmico dos Complexos de Picratos de Lantanídeos Hidratados com Glicina*; Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, 2001.
91. Wendlandt, W.W.; *Thermal Analysis*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
92. Brown, M.E.; *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and aplications*; Chapman and Hall: New York, 1988.

Capítulo 4

4. Complexos de Picratos de Terra Raras com L-Lisina

4.1. Lisina

4.2. Parte Experimental

4.3. Caracterização e Discussão dos Resultados

4.4. Referências

4.1. Lisina

A lisina (ácido 2,6-diamino-hexanóico) é um dos aminoácidos essenciais mais importantes; pertence ao mesmo grupo que a arginina, com α -aminogrupos carregados positivamente (básica). Em sua cadeia lateral (carbono ϵ) possui um aminogrupos carregado positivamente no pH 7,0. O pK_R desse grupo amino da cadeia lateral é igual a 10,53; seus pK_1 ($-\text{COOH}$), pK_2 ($-\text{NH}_3^+$) e pI são 2,18, 8,95, 9,74, respectivamente. Assim como os outros aminoácidos, não possui ponto de fusão bem definido, mas a fusão seguida da decomposição ocorre em aproximadamente 295 °C. No estado sólido e em solução aquosa neutra, a lisina apresenta-se como um íon dipolar. A fórmula estrutural da sua forma zwitteriônica é apresentada na Figura 4.1^{1,2}.

Figura 4.1. Fórmula estrutural da lisina

A lisina desempenha um papel importante em proteínas ligadoras de ânions, como as histonas, pelo fato de poder interagir eletrostaticamente com moléculas de carga negativa - neste caso específico, como o DNA. A lisina é importante para a formação dos ossos graças à sua capacidade de aumentar a absorção intestinal de cálcio; tem papel fundamental na produção de anticorpos, hormônio e enzimas, na formação do colágeno e das fibras musculares e na regeneração dos tecidos^{2,3}.

4.2. Parte Experimental

Os carbonatos básicos e picratos de terras raras utilizados para a preparação dos complexos apresentados a seguir foram preparados como descritos no Capítulo 3 item 3.2.1. e 3.2.2, respectivamente. Os compostos de adição foram obtidos através da reação dos correspondentes picratos de terras raras (III) hidratados e o ligante (L-lisina), como descrito a seguir.

4.2.1. Preparação dos compostos de adição

Assim como os compostos com arginina, os complexos com lisina foram obtidos após vários testes preliminares, onde foi encontrada uma rota de síntese específica para a preparação desses complexos. Esta rota constitui em: a partir de aproximadamente 0,35 g de picrato de terra rara (III) hidratado, calculou-se estequiometricamente a massa do ligante na proporção 1 : 2 (sal : ligante). Dissolveu-se o ligante em uma solução aquosa de etanol (50%), em quantidade suficiente para solubilizá-lo, em seguida adicionou-se o sal (sólido) a esta solução (ligante), agitou-se a mistura e aqueceu-se por alguns minutos para que todo o sal se dissolvesse. Observou-se que, assim que o sal era misturado ao ligante, iniciava-se a formação de um precipitado. À temperatura ambiente, continuou-se a agitação por mais alguns minutos e após aproximadamente 24 horas, observou-se a formação completa do composto. Parte do sobrenadante foi removido com auxílio de uma pipeta e o restante do solvente removido através de filtração a pressão reduzida com filtro de placa sinterizada. O precipitado assim obtido foi seco em um dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio. Observamos também, que se dissolvermos o sal em etanol (absoluto) e o ligante em água, separadamente, após a mistura das duas soluções formam-se os complexos, porém contaminados com a lisina que não reagiu e que cristaliza quando em contato com o etanol.

O fluxograma que ilustra a síntese desses compostos é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2. Fluxograma de preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados com o aminoácido L-lisina

4.3. Caracterização e Discussão dos Resultados

4.3.1. Aspectos gerais dos compostos de adição

Os compostos obtidos apresentam-se na forma de pós, pouco higroscópicos, inodoros, de cor característica de picrato (amarelados, porém mais escuros que os compostos com a arginina), parcialmente solúveis em água e acetona e insolúveis em etanol, metanol, acetonitrila, nitrometano e benzeno. A preparação desses compostos não se mostrou muito fácil, devendo-se tomar alguns cuidados, como por exemplo, o ligante solubilizado em água e adicionado ao sal em etanol, não formam complexos puros, ou seja, os complexos formados contêm ligante livre que foi cristalizado quando em contato com o etanol; os compostos formados não podem ser lavados; também cuidados na hora da filtração devem ser tomados, pois os compostos são muito lábeis, por isso antes da filtração o

composto tem que ficar em repouso para sedimentar e o excesso de sobrenadante retirado com uma pipeta, para evitar que este na filtração remova o ligante neutro.

4.3.2. Análise elementar

A determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada utilizando o aparelho descrito no item 3.3.2. A determinação dos íons terras raras, TR^{3+} , foi feita através da termogravimetria (teor calculado a partir do resíduo obtido a 900 °C, pois nesta temperatura há formação dos respectivos óxidos) e por titulação complexométrica, empregando o mesmo procedimento utilizado para os compostos com arginina (3.3.2).

4.3.3. Fórmula geral mínima

A partir dos dados obtidos da microanálise (%C, %H, %N), titulação complexométrica com EDTA (% TR) e termogravimetria (%TR, %H₂O e %TR₂O₃), conforme listados na Tabela 4.1, foi sugerida a fórmula geral mínima, apresentada a seguir, para todos complexos:

onde: TR = La - Lu (com exceção do Pm que não foi sintetizado) e Y; pic = picrato; Lys = L-lisina.

Os valores experimentais estão relativamente próximos aos calculados para a fórmula geral mínima proposta.

Não foi possível fazer as medidas de condutância, devido os complexos ser insolúveis nos solventes apropriados para tais medidas (acetona, acetonitrila, nitrometano e metanol).

Tabela 4.1. Valores calculados e experimentais das porcentagens de C, H, N, TR, água e óxidos para os compostos de adição de fórmula geral TR(pic)₃·2Lys·2H₂O

TR	TR (%)			C (%)		H (%)		N (%)		H ₂ O (%)		TR ₂ O ₃ ^c (%)	
	calc.	exp ^a .	exp ^b .	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp. ^b	calc.	exp ^b
La	12,1	12,4	13,5	31,3	31,2	3,3	3,3	15,3	15,8	3,1	3,2	14,2	15,9
Ce	12,2	12,1	13,5	31,2	30,8	3,3	3,0	15,8	14,8	3,1	3,1	14,9	16,4
Pr	12,2	12,4	12,4	31,2	29,2	3,3	2,7	15,8	14,2	3,1	3,2	14,8	15,0
Nd	12,5	12,5	12,4	31,1	30,3	3,3	3,0	15,7	15,2	3,1	3,2	14,5	14,5
Sm	12,9	13,0	13,5	31,0	31,1	3,3	3,6	15,6	14,9	3,1	3,3	15,0	15,5
Eu	13,0	13,0	13,3	30,9	30,3	3,3	3,2	15,6	15,0	3,1	3,0	15,1	15,0
Gd	13,5	14,0	13,5	30,8	30,0	3,3	4,4	15,6	14,7	3,1	3,1	15,5	15,5
Tb	13,6	13,9	13,1	30,8	30,9	3,3	3,3	15,5	14,9	3,1	3,1	15,9	15,4
Dy	13,8	14,0	14,2	30,7	29,3	3,3	3,0	15,5	14,7	3,1	3,1	15,9	16,3
Ho	14,0	14,4	14,4	30,6	31,0	3,2	3,3	15,5	16,0	3,1	2,2	16,0	16,5
Er	14,2	14,5	13,6	30,5	29,3	3,2	3,1	15,4	14,7	3,0	3,5	16,2	15,5
Tm	14,3	14,8	14,1	30,5	29,8	3,2	3,2	15,4	15,0	3,0	3,4	16,3	15,7
Yb	14,6	14,7	14,2	30,4	30,3	3,2	3,2	15,4	15,5	3,0	3,1	16,6	16,1
Lu	14,7	14,8	13,2	30,3	29,8	3,2	2,8	15,3	14,9	3,0	3,0	16,8	15,0
Y	8,1	8,1	7,3	32,7	33,6	3,5	3,7	16,5	16,9	3,3	3,1	10,2	9,2

^atitulação complexométrica com EDTA ^btermogravimetria (TG) ^cCeO₂, Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇

4.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da lisina e dos compostos de adição, foram obtidos no espectrômetro BOMEM MB-100, utilizando pastilhas de KBr.

Neste trabalho também efetuamos todas as atribuições ou tentativas de atribuições das frequências de um modo empírico, ou seja, por comparação com as atribuições fornecidas por trabalhos já descritos na literatura⁵⁻²⁹. Assim, uma molécula de estrutura complexa pode ser subdividida em grupos de átomos de tal forma a se considerar pequeno o acoplamento vibracional entre esses grupos. As bandas presentes no espectro vibracional da molécula complexa podem então ser atribuídas como sendo provenientes das vibrações desses grupos de átomos independentes entre si através da comparação com espectros vibracionais de moléculas mais simples que contenha os mesmos grupos funcionais.

A Figura 4.3 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho da L-lisina.

Figura 4.3. Espectro de absorção na região do infravermelho da L-lisina, obtido utilizando pastilha de KBr

A Tabela 4.2 mostra algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas para os compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e as Figuras 4.4 a 4.7 ilustram os espectros de absorção na região do infravermelho de alguns compostos de adição representativos da série.

Observa-se, pela análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, que todos os compostos de adição com a lisina são similares e que após a coordenação a lisina não mantém sua forma zwitteriônica, evidenciando que o N do grupo amino do carbono α está envolvido na coordenação com o íon

terra rara. Outras evidências desse envolvimento são: o deslocamento das bandas de estiramento NH do grupo amino do carbono α para frequências mais baixas ($\sim 3250, 3200, 3030 \text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre ($3396, 3306, 3062 \text{ cm}^{-1}$) e o desaparecimento da banda de combinação situada no ligante livre em 2090 cm^{-1} , característica do grupo NH_3^+ do aminoácido na sua forma zwitteriônica (ion dipolar). As bandas referentes às vibrações $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ ($\sim 1555 \text{ cm}^{-1}$) e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ($\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$), sofreram somente um pequeno deslocamento das frequências, em relação ao ligante livre ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$, $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$, $\sim 1409 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo que o oxigênio do grupo carboxílico não está envolvido na coordenação com o íon metálico. Este deslocamento pode ser devido à interação do oxigênio do grupo carboxílico à moléculas de água através de ligações de hidrogênio⁵⁻²⁰. As bandas referentes ao grupo amino da cadeia lateral da lisina (carbono ϵ) nos complexos ($\delta_{\text{as}}\text{NH}$, $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ e $\delta_{\text{s}}\text{NH}$, $\sim 1517 \text{ cm}^{-1}$) também não sofreram deslocamentos significativos nas frequências, em relação ao ligante livre ($\delta_{\text{as}}\text{NH}$, 1626 cm^{-1} e $\delta_{\text{s}}\text{NH}$, 1519 cm^{-1}), sugerindo que este grupo não está coordenado ao íon terra rara²⁰.

Com relação às bandas relativas aos íons picrato, νCO ($\sim 1268 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ($\sim 1558, 1492 \text{ cm}^{-1}$) e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ($\sim 1365, 1335 \text{ cm}^{-1}$), observa-se que as frequências foram deslocadas em relação ao ácido pícrico (νCO , 1274 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$, $1600, 1535 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$, $1344, 1314 \text{ cm}^{-1}$) indicando o envolvimento desses grupos na coordenação ao íon terra rara e sugerindo que este íon metálico está coordenados aos ânions picrato, pelos menos em parte, de forma bidentada através do átomo do oxigênio do grupo fenólico e um átomo de oxigênio de um dos grupos orto-nitro. Bandas próximas a 3430 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento OH, indicando a presença de moléculas de água nos complexos. Nos espectros dos complexos fica difícil identificar a banda referente ao modo vibracional de deformação angular da água ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), devido à presença de bandas do ligante e do ânion picrato na mesma região, mas como a banda que aparece nesta região é larga sugere-se que a banda referente ao modo vibracional de deformação angular da água está presente, porém encoberta por outras bandas²¹⁻²⁹.

Figura 4.4. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr

Figura 4.5. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr

Figura 4.6. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr

Figura 4.7. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido utilizando pastilha de KBr

Tabela 4.2. Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, L-lisina (Lys) e dos complexos $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)^*$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$	$\delta_{\text{as}}(\text{NH})$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{NH})$
Ac. pícrico	1600, 1535	1344, 1314	920	1274	3106	-	-	-	-
Lys	-	-	-	-	-	1626	1519	1409	3396, 3062
La	1555, 1492	1364, 1331	912, 789	1263	3429	1620	1513	1427	3250, 3202, 3029
Ce	1554, 1491	1366, 1332	911, 790	1260	3431	1621	1513	1427	3254, 3205, 3033
Pr	1557, 1492	1365, 1334	913, 790	1268	3436	1617	1513	1428	3259, 3201, 3032
Nd	1555, 1491	1365, 1330	911, 789	1270	3426	1621	1516	1429	3253, 3204, 3036
Sm	1558, 1492	1365, 1336	911, 789	1261	3427	615	1513	1425	3250, 3200, 3028
Eu	1555, 1490	1365, 1331	910, 790	1268	3426	1622	1513	1430	3254, 3205, 3037
Gd	1555, 1491	1365, 1330	910, 790	1262	3426	1620	1513	1430	3256, 3208, 3031
Tb	1557, 1492	1365, 1335	912, 789	1264	3430	1612	1515	1428	3244, 3196, 3033
Dy	1558, 1490	1365, 1332	910, 790	1264	3426	1620	1515	1427	3251, 3203, 3035
Ho	1558, 1490	1367, 1334	906, 789	1259	3423	1614	1510	1423	3255, 3196, 3026
Er	1555, 1491	1366, 1332	911, 790	1260	3424	1619	1513	1426	3250, 3202, 3033
Tm	1556, 1491	1367, 1333	911, 790	1259	3426	1619	1513	1426	3251, 3202, 3031
Yb	1554, 1490	1367, 1334	910, 794	1259	3431	1614	1510	1423	3247, 3195, 3028
Lu	1557, 1490	1365, 1331	910, 791	1269	3426	1620	1513	1429	3253, 3204, 3035
Y	1558, 1487	1365, 1334	912, 790	1255	3425	1620	1510	1423	3251, 3197, 3020

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação

*a primeira coluna coincide com o modo vibracional $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$

4.3.5. Difratogramas de raios X (método do pó)

Os difratogramas de raios X dos complexos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{La} - \text{Lu}$, Y) que são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, foram obtidos no equipamento Miniflex da Rigaku, nas mesmas condições citadas no Capítulo 3, item 3.3.5.2. A Tabela 4.3 fornece os valores das posições angulares (2θ), as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos mesmos. Através desses dados e pela comparação dos difratogramas entre si, verifica-se que esses compostos têm estruturas semelhantes, formando uma única série isomorfa.

Figura 4.8. Difratogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{La} - \text{Gd}$)

Figura 4.9. Difrátogramas de raios X (método pó) dos compostos de $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR = Tb - Lu e Y)

Tabela 4.3. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $TR(pic)_3 \cdot 2Lys \cdot 2H_2O$ ($TR = La - Lu$ e Y)

La			Ce			Pr			Nd			Sm			Eu			Gd		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
42	5,8	15,3	53	5,8	15,1	41	5,8	15,1	49	5,8	15,1	84	5,9	15,0	39	5,8	15,1	29	5,9	14,8
28	8,9	9,9	16	8,9	9,9	18	8,9	9,9	20	8,9	9,9	11	8,9	9,9	21	8,9	9,9	14	9,0	9,8
74	17,4	5,2	88	17,4	5,1	82	17,4	5,1	81	5,1	17,5	86	17,5	5,1	67	17,5	5,1	70	17,6	5,1
24	19,3	4,6	22	19,4	4,6	14	18,5	4,7	13	4,6	19,4	14	19,4	4,6	28	19,4	4,6	12	18,1	4,9
34	22,7	3,9	48	22,7	3,9	31	22,7	3,9	38	22,7	3,9	39	22,8	3,9	53	22,8	3,9	34	22,9	3,9
100	23,2	3,8	100	23,3	3,8	100	23,3	3,8	100	23,3	3,8	100	23,3	3,8	100	23,3	3,8	100	23,4	3,8
56	26,9	3,3	45	27,0	3,3	48	27,0	3,3	24	27,0	3,3	21	27,0	3,3	61	27,0	3,3	11	27,1	3,3
20	31,1	2,9	31	31,1	2,9	16	31,1	2,9	12	30,0	3,0	12	31,2	2,9	25	31,2	2,9	19	31,3	2,9
20	35,4	2,5	21	35,3	2,5	24	35,2	2,5	25	35,2	2,5	16	35,3	2,5	27	35,4	2,5	24	35,4	2,5
24	47,5	1,9	23	47,5	1,9	33	47,6	1,9	21	47,6	1,9	11	48,9	1,9	17	47,6	1,9	24	47,8	1,9

Continuação da Tabela 4.3

Tb			Dy			Ho			Er		
I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)
50	5,9	15,1	59	5,8	15,2	32	5,9	14,9	51	5,9	14,9
30	8,9	9,9	10	8,9	9,9	32	9,9	8,9	31	9,8	9,9
85	5,1	17,5	89	17,5	5,1	99	17,5	5,0	82	17,6	5,1
15	4,6	19,4	14	19,4	4,6	28	19,4	4,6	18	19,1	4,7
38	22,7	3,9	37	22,8	3,9	64	22,8	3,9	36	22,9	3,9
100	23,3	3,8	100	23,3	3,8	100	36,3	3,8	100	23,3	3,8
30	27,1	3,3	31	27,0	3,3	91	27,1	3,3	29	27,0	3,3
14	31,0	2,9	16	31,2	2,9	37	31,2	2,9	19	31,1	2,9
25	35,2	2,5	21	35,2	2,5	24	35,3	2,5	26	35,3	2,5
20	47,6	1,9	18	47,6	1,9	21	47,6	1,9	25	47,7	1,9

Continuação da Tabela 4.3.

Tm			Yb			Lu			Y		
I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)
33	5,9	14,9	28	5,7	15,4	61	5,9	15,0	57	5,8	15,2
17	9,0	9,8	26	8,8	10,0	9	8,9	9,9	13	8,9	9,9
100	17,6	5,0	61	17,4	5,1	95	17,5	5,1	98	17,4	5,1
35	19,5	4,5	51	19,3	4,6	12	19,4	4,6	17	19,4	4,6
62	22,8	3,9	58	22,6	3,9	33	22,8	3,9	53	22,7	3,9
95	23,4	3,8	53	23,2	3,8	100	23,3	3,8	100	23,2	3,8
74	27,1	3,3	100	26,9	3,3	28	27,0	3,3	37	27,0	3,3
41	31,2	2,9	38	31,0	2,9	17	31,1	2,9	23	31,1	2,9
27	35,4	2,5	23	35,3	2,5	14	35,3	2,5	19	35,3	2,5
20	47,6	1,9	11	46,6	1,9	14	47,6	1,9	17	47,5	1,9

4.3.6. Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro de absorção na região do visível do composto de neodímio no estado sólido (Fig. 4.10) foi obtido à temperatura ambiente utilizando espectrofotômetro Zeiss DMR-10. A amostra foi dispersa em silicone e colocada numa célula de quartzo de janelas soltas com 0,5 mm de caminho óptico e registrado na região 565 – 600 nm, correspondente às transições hipersensíveis $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$. O baricentro ($G^{2S + 1L_J}$), em cm^{-1} , dessas bandas foi obtido como descrito no capítulo 3 item 3.3.6.8. Com o valor obtido do baricentro do complexo e da matriz de fluoreto de lantânio dopado com Nd^{3+} (item 3.3.6.7), foi calculado o parâmetro nefelauxético (β) (Eq.3.4) e através deste obteve-se o fator de covalência ($b^{1/2}$) (Eq. 3.6) e o parâmetro de Sinha (δ) (Eq. 3.7).

Os valores obtidos para esses parâmetros (Tab. 4.4) sugerem que o composto de neodímio possui caráter covalente baixo. Assim como em todos os compostos com o ânion picrato, não foi possível obter o baricentro da transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, devido a este ânion absorver fortemente nesta região.

Tabela 4.4. Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

G_{composto}	G_{matriz}	β	$b^{1/2}$	δ
17203	17329	0,993	0,059	0,71

Figura 4.10. Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido no estado sólido à temperatura ambiente

4.3.7. Espectros de excitação, emissão e tempo de vida do complexo $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Como já descrito anteriormente, de todos os íons lantanídeos, o íon Eu^{3+} é o mais estudado em função de suas propriedades luminescentes. A principal transição responsável pela luminescência desse íon ocorre entre os estados $^5\text{D}_0$ e os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 1-6$), dos quais as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 3, 5$ e 6) são geralmente muito fracas. A observação de mais do que três ou cinco linhas nas regiões das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ respectivamente, assumindo a ausência de qualquer linha vibrônica resolvida, significa que há heterogeneidade na amostra com respeito aos tipos de complexos ou sítios de ligação do íon Eu^{3+} . No entanto, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é uma sonda melhor para verificar a heterogeneidade da coordenação do íon Eu^{3+} , pois tanto o nível $^5\text{D}_0$ como o $^7\text{F}_0$ não se desdobram sob efeitos do campo ligante. Portanto, se esta emissão apresentar linhas múltiplas há no mínimo dois tipos de espécies de Eu (III) no sistema^{30,31}.

Os espectros de emissão e excitação do composto $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido foram obtidos no espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog 2 com monocromadores duplos de 0,22 m (SPEX 1680), à temperatura ambiente (298 K) e do nitrogênio líquido (77 K).

O espectro de excitação (Fig. 4.11) foi registrado na região de 250 - 590 nm, à temperatura ambiente (298 K), com máximo de emissão fixado em 611 nm. Observa-se no espectro na região citada, uma banda larga, referente à banda do ânion picrato. São observadas também, bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f$ as quais estão sobrepostas à banda larga do ânion picrato.

O espectro emissão do composto $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi obtido excitando-o por uma radiação eletromagnética de comprimento de onda de 394 nm. Este comprimento de onda permite obter a máxima intensidade de emissão. Os espectros obtidos na região de luminescência característica do íon Eu^{3+} , à temperatura ambiente e 77 K são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente. Como podemos verificar, esses espectros apresentam o mesmo perfil, porém o espectro obtido a 77 K apresenta melhor resolução das linhas espectrais, devido à eliminação dos acoplamentos vibrônicos. Nota-se também

nos espectros, que as bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) aparecem. Analisando-as, verifica-se que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é maior que à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, evidenciando uma ausência de centro de simetria do composto. Segundo Porcher e Caro³¹ a existência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que somente as simetrias C_n , C_{nv} e C_s são possíveis. Porém, como os picos não estão bem definidos (os picos são largos e em algumas transições aparecem mais picos que $2J + 1$) fica difícil à atribuição de uma dessas simetrias. Emissão com essas características significa que há uma heterogeneidade da coordenação do íon Eu^{3+} , ou seja, existe mais de um ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Essa heterogeneidade é evidenciada também, pelo comportamento biexponencial das curvas de decaimento da luminescência.

Os tempos de vida foram obtidos utilizando o equipamento descrito no item 3.3.6.10 à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77 K). A curva obtida a 77 K (Fig. 4.14) ajustou-se num exponencial de segunda ordem e os tempos de vida obtidos são: $\tau_1 = 240,5 \mu s$ e $1157,8 \mu s$. A curva de decaimento obtida à temperatura ambiente não será apresentada; devido ao fato de apresentar muito ruído não foi possível fazer um bom ajuste, impossibilitando a determinação do tempo de vida nessa temperatura.

Figura 4.11. Espectro de excitação do composto $Eu(pic)_3 \cdot 2Lys \cdot 2H_2O$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$

Figura 4.12. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 4.13. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura do nitrogênio líquido (77K), $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 4.14. Curva de decaimento radiativo da emissão originada em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura do nitrogênio líquido (77K)

4.3.8. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento descrito no item 3.3.6.11.

O espectro do composto de gadolínio no estado sólido (Fig. 4.15) registrado na faixa de 418 – 720 nm a 77 K, com excitação em 350 nm mostra, assim como o espectro do composto com arginina, uma banda larga oriunda da fosforescência do ânion picrato. A posição atribuída ao estado tripleto do ânion picrato neste complexo é 16447 cm^{-1} considerando a banda de emissão máxima do composto. Mas se considerarmos uma condição de menor energia (“zero fônon”) o valor encontrado é próximo de 13889 cm^{-1} .

O espectro do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido (Fig. 4.16), registrado na faixa de 415 – 720 nm à temperatura ambiente (298 K), também como ocorre com o composto com arginina, não exhibe transições características da emissão do Tb e somente uma banda larga devida a fosforescência do ânion picrato.

Figura 4.15. Espectro de emissão do composto $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm

Figura 4.16. Espectro de emissão do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298 K), $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm

4.3.9. Análise térmica

O estudo do comportamento térmico dos complexos e do ligante foi feito utilizando a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG/DTG foram obtidas utilizando termobalança Shimadzu, modelo TG-50 na faixa 25 a 900 °C. As curvas DSC foram obtidas utilizando-se a célula calorimétrica Shimadzu modelo DSC-50, na faixa 25 a 500 °C.

4.3.9.1. Análise térmica do ligante (L-lisina)

Como já relatado anteriormente, estudos sobre o comportamento térmico de aminoácidos são muito escassos, por isso e para melhor entendimento do comportamento térmico dos complexos formados com a L-lisina, utilizamos as técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DSC) para esse estudo.

As curvas TG/DTG (Fig. 4.17), obtidas em atmosfera dinâmica de ar, evidenciaram que a L-lisina sofre um processo de perda de água na faixa 27 a 90°C ($\Delta m = 5,0\%$ e $T_{\text{pico}} = 54$ °C). Após a primeira etapa de desidratação, ocorrem mais quatro eventos de perda de massa na faixa 90 a 600 °C, nas seguintes faixas de temperatura e percentuais de perda de massa: 90 – 167 °C ($\Delta m = 0,7\%$, 2ª etapa de desidratação, $T_{\text{pico}} = 147$ °C), 167 – 317 °C ($\Delta m = 54,1\%$ e $T_{\text{pico}} = 238$ °C), 317 – 460 °C ($\Delta m = 17,0\%$ e $T_{\text{pico}} = 432$ °C) e 460 – 600 °C ($\Delta m = 19,3\%$ e $T_{\text{pico}} = 491$ °C). A curva DSC (Fig. 4.17) evidenciou quatro eventos endotérmicos na faixa de temperatura de 25 a 295 °C. Após esses eventos, é possível observar um evento exotérmico na faixa de temperatura de 295 a 500°C.

A fim de identificar o segundo evento endotérmico da curva DSC ($T_{\text{pico}} = 96$ °C e $\Delta H = 3,0$ kJ mol⁻¹), uma vez que na curva TG nesta faixa de temperatura não ocorre variação de massa, foi obtida uma curva DSC com aquecimento até 120°C, seguido de resfriamento a 25 °C (neste estágio o envoltório do forno foi aberto após resfriamento) e reaquecimento até 500 °C (Fig. 4.18). Observamos que o evento que corresponde à eliminação das moléculas de água (pico endotérmico com $\Delta H = 20,7$ kJ mol⁻¹ e $T_{\text{pico}} = 71$ °C) e também esse segundo evento, permanecem na curva DSC mesmo após o reaquecimento, indicando que água é reabsorvida na estrutura. Para verificar o que efetivamente estava ocorrendo, foi

obtida uma curva DSC aquecendo a amostra até 120 °C, resfriando à temperatura de 60 °C. Neste estágio, antes que o envoltório do forno fosse levantado, a corrida foi reiniciada. O reaquecimento foi feito até 120 °C e o resfriamento até a temperatura ambiente. Nestas curvas verifica-se que o evento correspondente à eliminação das moléculas de água não reaparece, ou seja, como não foi aberta a célula calorimétrica a lisina não reabsorveu água. No entanto, o segundo evento a aparece. Após obtenção de todas essas curvas concluímos que: o primeiro evento da curva DSC corresponde à perda de moléculas de água de cristalização, pois para se manter estável a lisina precisa de moléculas de água na sua rede cristalina; o segundo evento é característico de uma transição de fase reversível, visto que no resfriamento é observado um pico exotérmico com valor de ΔH igual ao do pico endotérmico, $-3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, registrados no aquecimento (Fig. 4.19).

Figura 4.17. Curvas TG/DTG e DSC da L-lisina obtidas sob atmosfera dinâmica ar (50 mL min^{-1}) (TG/DTG) e N_2 (100 mL min^{-1}) (DSC), razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e massa de amostra de aproximadamente 2,4 mg

Figura 4.18. Curvas DSC da L-lisina obtidas sob atmosfera dinâmica N_2 (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 2,4 mg. Curva (a) obtida com aquecimento normal até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e curva (b) obtida após o aquecimento até $155 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 4.19. Curvas DSC da L-lisina obtidas aquecendo até $155 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriando a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), reaquecendo e resfriando o sistema novamente (registrando o resfriamento) (b), sob atmosfera dinâmica N_2 (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 5,3 mg

4.3.9.2. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) dos complexos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas utilizando razões de aquecimento de 2 e 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min⁻¹), cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg. A massa utilizada é pequena devido aos compostos serem explosivos.

Ao analisar as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, observa-se que os compostos apresentam comportamento térmico semelhante. A decomposição térmica se dá em quatro etapas. A primeira etapa corresponde à desidratação e ocorre na faixa de temperatura 27 a 90 °C. Os três eventos posteriores, não bem definidos, são devido a reações sobrepostas e correspondem à decomposição dos complexos, com formação dos respectivos óxidos a 900 °C (Tabela 4.5). A Figura 4.20 apresenta a curva do composto $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como representativo da série. As curvas dos demais compostos encontram-se no Apêndice B.

Figura 4.20. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹) (TG) e nitrogênio (100 mL min⁻¹) (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Também, foram obtidas as curvas TG/DTG utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio são semelhantes entre si, não sendo encontradas alterações significativas entre as mesmas, ocorrendo apenas um leve deslocamento das temperaturas para pontos mais baixos em decorrência da influência da atmosfera de ar (Fig. 4.21). As curvas obtidas utilizando razão de aquecimento de 2 e $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ também apresentam o mesmo perfil como podemos observar nas Figs. 4.22 e 4.23. Isto sugere que a atmosfera e razão de aquecimento (dentro desta faixa de $2\text{-}10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) utilizada não interferem na decomposição térmica dos complexos.

As porcentagens de perda de massa e as respectivas temperaturas de pico das curvas DTG para a etapa de desidratação e as etapas de decomposição, já descritas anteriormente, são apresentadas na Tabela 4.5.

Figura 4.21. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa de amostra de 1,4 mg e atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min^{-1})

Figura 4.22. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de 2°C min^{-1} , atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de 2,3 mg

Figura 4.23. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e massa de amostra de 1,4 mg

4.3.9.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compostos TR(pic)₃.2Lys.2H₂O

As curvas DSC dos compostos foram obtidas utilizando razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹), cápsula de alumínio, parcialmente fechada e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg. Os eventos observados nas curvas DSC (Fig. 4.20, como representativa da série) estão em concordância com os dados obtidos na termogravimetria. As curvas DSC exibem um evento endotérmico, faixa de temperatura 27 - 100 °C, correspondente à remoção das moléculas de água, um segundo evento também endotérmico e os dois últimos exotérmicos, que foram atribuídos à decomposição dos compostos. As temperaturas de pico da desidratação e decomposição e as respectivas energias envolvidas (ΔH) são apresentadas na Tabela 4.5. As curvas DSC dos demais compostos são apresentadas no Apêndice B.

É importante ressaltar que, assim como nos compostos da arginina, os dados obtidos do estudo térmico dos compostos estão em concordância com os dados obtidos das técnicas já descritas anteriormente.

4.3.9.4. Análise dos resíduos

Assim como os compostos com arginina, os resíduos da decomposição térmica dos complexos com lisina foram obtidos também a 900 °C em mufla e caracterizados por difração de raios X (método do pó). Os difratogramas obtidos desses resíduos foram comparados aos difratogramas obtidos dos respectivos óxidos comerciais (99,9%), calcinados a 900 °C. Observa-se que os mesmos são muito semelhantes, indicando que se trata do mesmo composto, concordando com os valores calculados a partir dos dados obtidos da termogravimetria (Tabela 4.1). Nas Figuras 4.24 a 4.27 são apresentados os difratogramas de raios X dos compostos Pr e Er (representando a série de compostos) e os difratogramas obtidos dos respectivos óxidos comerciais.

Figura 4.24. Difratoograma de raios X do resíduo do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido a 900°C em mufla

Figura 4.25. Difratoograma de raios X do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) puro (99,9%) calcinado na mufla a 900 °C

Figura 4.26. Difratoograma de raios X do resíduo do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900 °C em mufla

Figura 4.27. Difratoograma de raios X do óxido de érbio (Er_2O_3) puro (99,9%), calcinado na mufla a 900 °C

Tabela 4.5. Resultados obtidos das curvas TG/DTG e DSC para os compostos TR(pic)₃.2Lys.2H₂O

TR	Etapa 1 (25 – 155 °C)				Etapa 2 (155 – 290 °C)				Etapa 3 (290 – 370 °C)				Etapa 2 + 3				Etapa 4 ^a (370 – 900 °C)			
	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)
La	3,2	46/148	42/124	158	30,6	260	246		20,1	299	292	-1311	30,1				30,1			435
Ce	3,1	48/71	57/127	124	40,8	262	255		12,5	320	284	-1166	27,2				27,2			340
Pr	3,2	50/131	60/146	137	24,2	268	254		40,0	303	294	-1390	17,6				17,6			483
Nd	3,2	27/132	61/150	129	27,3	265	253		32,8	291	294	-1548	22,2				22,2			440
Sm	3,3	29/132	38/157	147	30,6	270	263		18,2	303	290	-1531	32,4				32,4			444
Eu	3,0	51/91	64/156	167	34,7	264	250		18,9	306	291	-2048	28,4				28,4			431
Gd	3,1	27/130	54/153	111	35,8	308	270		18,2	308	296	-1235	27,4				27,4			456
Tb	3,1	55/98	65/144	145	29,8	266	256		21,2	307	297	-1738	30,5				30,5			464
Dy	3,1	37/127	54/150	178	35,2	270	259		18,8	309	298	-1358	26,6				26,6			458
Ho	2,2	56/143	44/155	156	34,1	255	250		22,0	316	306	-1625	25,2				25,2			431
Er	3,5	30/129	37/151	188	37,1	273	271		18,1	308	295	-1351	25,8				25,8			464
Tm	3,4	28/131	38/150	106	35,0	267	256		17,6	309	296	-1370	28,3				28,3			453
Yb	3,1	63/138	38/153	179	29,3	254	245		22,3	313	308	-1729	29,2				29,2			450
Lu	3,0	36/129	59/155	180	38,0	274	267		21,5	313	303	-1566	22,5				22,5			486
Y	3,1	52/130	65/150	137	37,7	266	258		28,1	288	305	-1578	21,9				21,9			450

T = temperatura de pico ^a O último pico não foi observado no DSC

4.4. Referências

1. Lehninger, A. L.; *Bioquímica*; Tradução: Magalhães, J. R.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1976, vol.1, cap. 4.
2. Lehninger, A. L.; *Princípios Bioquímica*; Tradução: Simões, A. A.; Lodi, W. R.; Sarvier, 2002, cap. 5.
3. Schauder, P.; Wahren, J.; Paoletti, R.; Bernardi, R.; Rinetti, M.: *Branched-Chain Amino Acids. Biochemistry, Physiopathology and Clinical Science*; Raven Press: New York, 1992.
4. Lyle, S. J.; Rahman, M. M.; *Talanta* **1963**, *10*, 1177.
5. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
6. Rosado, M. T.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R.; *Vibrational Spectrosc.* **1998**, *16*, 35.
7. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A. Wiley Interscience Publication: USA, 1978.
8. Barlow, S. M.; Kitching, K. J.; Haq S.; Richardson, N. V.; *Surface Science* **1998**, *401*, 322.
9. Devereux, M.; Jackman, M.; McCann, M.; Casey, M.; *Polyhedron* **1998**, 153.
10. Condrate, R. A.; Nakamoto, K.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2590.
11. Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4528.
12. Jian-Hua, Z.; Hong-Gou, L.; Bem-Gao, J.; Zhao-He, Y.; *J. Thermal Anal.* **1993**, *39*, 1431.
13. Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2743.
14. Indrasenan, P.; Lakshmy, M.; *Indian J. Chem.* **1997**, *36A*, 998.
15. Torres, J.; Kremer, C.; Kremer, E.; Domínguez, S; Mederos, A.; Arrieta, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *335*, 175.
16. Watt, G. W.; Knifton, J. F.; *Inorg. Chem.* **1967**, *6* 1010.
17. Epp, A.; *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1283.
18. Amrallah, A. H.; Abdalla, N. A.; El-Haty, E. Y.; *Talanta* **1998**, *46*, 491.
19. Greenstein, J. P.; *Chemistry of the Amino Acids*; Wiley: New York, 1961, vol. 2.
20. Barth A.; *Progress in Biophys. Mol. Biol.* **2000**, *74*, 141.
21. Yongchi, T.; Yingquiu, L.; Jiazan, N.; *J. Mol. Sci.* **1987**, *5*, 83.
22. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; Araújo, M. P. B. M.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd* **2002**, *344*, 75.
23. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; da Silva S. M.; Matos, J. R.; Isolani, P. C.; Vicentini, G. *J. Sol. State Chem.* **2003**, *171*, 212.

24. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Del Pra A.; Bombieri, G. *Acta Cryst.* **1994** C50, 1458.
25. Vicentini, G.; Zinner, L.B.; Zinner, K.; *Koord. Khim.* **1991**, 17, 422.
26. Jardino, S. A.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **1997**, 249, 91.
27. Marinho, E. P.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Zukerman-Schpector, J.; Zinner, K.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 303, 116.
28. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Bombieri, G.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 357.
29. Miranda Jr., P.; Zukerman-Schpector J.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 141.
30. Balzani, V.; Sabbatini, N.; Scandola, F.; *Chem. Rev.* **1986**, 86, 319.
31. Porcher, P.; Caro, P.; *Seminares de Chimie de L'état Solide* **1972**, 5, 141.

Capítulo 5

5. Complexos de Picratos de Terra Raras com L-Leucina

5.1. Leucina

5.2. Parte Experimental

5.3. Caracterização e Discussão dos Resultados

5.4. Referências

5.1. Leucina

A leucina (ácido 2-amino-4-metil pentanóico) (Fig.5.1) é um ácido monoamino monocarboxílico com grupo substituinte em α não-polar (hidrofóbico) e alifático que existe predominantemente como um íon dipolar (*zwitterion*). Sua cadeia lateral volumosa, com sua forma característica, é importante na estabilização da estrutura das proteínas pela promoção de interação hidrofóbica em seu interior. A leucina possui dois sítios doadores vizinhos: o nitrogênio amino e oxigênio carboxílico. O grupo α -carboxílico ($pK_1=2,36$) deste aminoácido é um ácido mais forte do que o grupo carboxílico dos ácidos alifáticos comparáveis, tais como o ácido acético ($pK=4,76$). O aumento da força ácida desse grupo é causado pela presença do grupo α -amínico ($pK_2=9,6$) que é um deslocador de prótons apresentando carga positiva, o que produz efeito intenso de campo, aumentando assim a tendência do hidrogênio carboxílico dissociar-se como um próton. Seu ponto isoelétrico é $5,98^{1,3}$.

Esse aminoácido, devido possuir cadeia lateral hidrofóbica, apresenta uma solubilidade em água bem inferior aos aminoácidos arginina e lisina. No estado sólido e em solução aquosa neutra, a leucina apresenta-se como um íon dipolar^{1,2}.

Figura 5.1. Fórmula estrutural da leucina em sua forma zwitteriônica

5.2. Parte Experimental

Os carbonatos básicos e picratos de terras raras utilizados para a preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados e L-leucina foram preparados como descritos no capítulo 3 item 3.2.1. e 3.2.2, respectivamente. Os compostos de adição foram obtidos através da reação dos correspondentes picratos de terras raras (III) hidratados e o ligante (L-leucina), como descrito a seguir.

5.2.1. Preparação dos compostos de adição

Os compostos foram preparados utilizando uma rota de síntese similar à desenvolvida para a preparação dos compostos com lisina (item 4.2.1). A partir de 0,30 g de picrato de terra rara hidratado, calculou-se estequiometricamente a massa do ligante na proporção 1:2 (sal:ligante); o ligante foi dissolvido em uma solução aquosa de etanol (50%) a quente; em seguida adicionou-se o sal (sólido) a esta solução (ligante). A mistura foi agitada com bastão de vidro até a dissolução total do sal. A agitação foi mantida por vários dias e só após uma semana observou-se o início da formação de um pouco de precipitado. Continuou-se a agitação do sistema e em aproximadamente mais uma semana ocorreu a precipitação total do composto. Parte do solvente (sobrenadante) foi removido com auxílio de uma pipeta. Foi executada esta etapa com o objetivo de solvente não remover o ligante neutro, uma vez que são compostos muito lábeis. O precipitado foi separado do restante do solvente por filtração a pressão reduzida com filtro de placa sinterizada e seco em dessecador a vácuo contendo cloreto de cálcio. Observamos também (assim como nos compostos com lisina), que se dissolvermos o sal em etanol (absoluto) e o ligante em água separadamente, após a mistura das duas soluções formam-se os complexos e com precipitação até mais rápida, porém contaminados com leucina livre que também se cristaliza.

A seguir (Fig. 5.2) será apresentado o fluxograma de preparação desses compostos.

Figura 5.2. Fluxograma de preparação dos complexos de picratos de terras raras (III) hidratados com L-leucina

5.3. Caracterização e Discussão dos Resultados

5.3.1. Aspectos gerais dos compostos de adição

Os compostos obtidos apresentam-se na forma de pó, pouco higroscópicos, inodoros, de cor característica de picrato (amarelo, porém muito mais claro que os complexos já apresentados). São aparentemente, solúveis em água, acetona, etanol, metanol e nitrometano; parcialmente solúveis em acetonitrila e insolúveis em éter, tolueno e benzeno. A preparação desses compostos não se mostrou muito fácil e os mesmos cuidados citados para os compostos com lisina (item 4.3.1) fora levados em consideração na preparação dos compostos com leucina.

5.3.2. Análise elementar

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada utilizando-se o aparelho descrito no item 3.3.2. A determinação dos íons terras raras foi feita através da termogravimetria (teor calculado a partir do resíduo obtido a 900 °C, pois nesta temperatura verificou-se a formação dos respectivos óxidos) e por titulação complexométrica com EDTA.

Para determinar o teor de TR por titulação complexométrica utilizou-se o método descrito na literatura, proposto por Lyle e Rahman³. Dissolveu-se cerca de 20 mg do respectivo complexo em água. Após dissolução total da espécie, foram adicionados 3,0 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,8), uma gota de piridina e cinco a seis gotas de indicador alaranjado de xilenol. Sob agitação constante fez-se a titulação complexométrica com solução padrão de EDTA 0,01 mol L⁻¹ até viragem do indicador (vermelho-amarelo).

5.3.3. Fórmula geral mínima

A partir dos dados percentuais de C, H e N (análise elementar), % TR (titulação complexométrica com EDTA e termogravimetria) e %H₂O e %TR₂O₃ (termogravimetria), listados na Tabela 5.1, foi sugerida a seguinte fórmula geral, para todos os complexos:

onde: TR = La - Lu (exceção do Pm) e Y; pic = picrato; Leu = L-leucina.

Os valores experimentais estão relativamente próximos aos calculados para a fórmula geral mínima proposta.

5.3.4. Condutância eletrolítica molar

O uso desta técnica no estudo dos compostos de coordenação é de grande importância, como informação de partida para a elucidação da provável simetria de um dado complexo. Possibilita obter-se informações de grande valia no que diz

respeito ao comportamento das espécies em solução e natureza das interações cátion-ânion em solventes específicos.

A determinação da condutância eletrolítica molar para compostos de coordenação foi inicialmente efetuada por Werner e Miolati⁴. Eles elucidaram estruturas de compostos de coordenação, fazendo medidas em solução aquosa. Mas o uso de soluções aquosas não é muito satisfatório, devido a desvios apresentados nas medidas, causados por efeitos de hidrólise e em alguns casos, dificuldades de solubilização dos compostos⁵.

Na interpretação dos resultados das medidas de condutância sempre deve-se levar em consideração o solvente utilizado. Um solvente adequado para esse fim deve apresentar características tais como: baixa viscosidade, alta capacidade de solubilização, alta constante dielétrica, baixa capacidade doadora, baixa condutividade, fácil purificação e baixa toxicidade⁵.

A condutância eletrolítica molar (Λ_m) pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Lambda_m = \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right) \frac{1000 K_c}{C_M}$$

onde:

R_a = resistência da solução

R_b = resistência do solvente

K_c = constante da célula

C_M = concentração molar.

Os solventes utilizados para realizar as medidas de condutância eletrolítica molar dos compostos $TR(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ foram acetona ($TR = La-Lu$ e Y) e nitrometano ($TR = La, Pr, Sm$ e Er), pois os mesmos enquadram-se nas características citadas acima. As soluções foram preparadas a uma concentração aproximadamente milimolar ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). O aparelho usado foi LEEDS & NORTHRUP, constituído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma cela de condutividade com constante $K_c = 0,12231 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura das soluções foi mantida constante a $25,00 \pm 0,02$ °C por meio de um banho termostático Precision Scientific. As medidas feitas

tiveram como referência o trabalho de Geary⁵ e os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.1.

De acordo com o proposto por Geary⁵, quando se usa acetona e nitrometano, para que um composto seja considerado não-eletrólito, o mesmo deve apresentar valores de Λ_M abaixo de $100 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ e $75 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ respectivamente. Portanto, analisando-se os valores apresentados na Tabela 5.1 para os compostos estudados, observa-se que os mesmos apresentam comportamentos de não-eletrólitos, sugerindo que os ânions picratos estão coordenados ao íon terra rara em solução.

5.3.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da leucina e dos compostos $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foram obtidos no espectrômetro BOMEM MB-100, em pastilhas de KBr.

Assim como nos compostos com a L-arginina e L-lisina, as atribuições ou tentativas de atribuições das frequências foram efetuadas de um modo empírico, ou seja, comparando-as com as frequências fornecidas por trabalhos já descritos na literatura⁶⁻³⁰.

Analisando os espectros dos compostos de adição, verifica-se que são todos similares. Na região de alta frequência ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) dos espectros aparece uma banda intensa característica de estiramento OH das moléculas de água, indicando que estas estão presentes em todos os compostos, portanto em concordância com os dados obtidos da análise elementar e análise térmica. A banda referente ao modo vibracional de deformação angular da água ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) está encoberta, com outras bandas (bandas dos ligantes e picratos), impossibilitando a atribuição da mesma. Porém, como a banda que aparece nesta região é larga sugere-se que a banda em questão esteja presente, mas acoplada a outras bandas.

No espectro da L-leucina observa-se, na região 3390 a 2300 cm^{-1} , uma banda forte e larga, nas quais sobressaem as bandas características das vibrações de estiramento N-H e C-H. Essa banda larga na região citada é devida à ocorrência de ligações de hidrogênio no ligante livre^{17,18}. Nos espectros dos compostos $\text{TR(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ houve alteração nesta região e sugere-se que esta modificação é devida às ligações de hidrogênio intramoleculares existentes no

ligante livre, que são rompidas pela coordenação do átomo de nitrogênio do grupo amino ao íon terra rara. Uma outra evidência da coordenação através do nitrogênio é o decréscimo das frequências de estiramento NH do grupo amino (ν_{NH} , ~ 3200 e 3035 cm^{-1}) em relação ao ligante livre (ν_{NH} , 3382 e 3061 cm^{-1}) e também o desaparecimento da banda de combinação situada no ligante livre em 2127 cm^{-1} , associada à estrutura do *zwitterion* (grupo NH_3^+). As bandas referentes às vibrações ν_{asCOO} (~ 1571 cm^{-1}) e ν_{sCOO} (~1432 cm^{-1}), não sofreram deslocamentos significativos das frequências em relação ao ligante livre (ν_{asCOO} , 1582 cm^{-1} e ν_{sCOO} , 1409 cm^{-1}), indicando que este grupo não está envolvido na coordenação com o metal. Esse pequeno deslocamento pode ser devido à interação do oxigênio do grupo carboxílico às moléculas de água, através de ligações de hidrogênio.

Com relação às bandas ν_{asNO_2} , nos espectros dos compostos de adição, são observadas três bandas e estas foram deslocadas (~1620, 1552, 1490 cm^{-1}) em relação ao ácido pícrico (1600, 1535 cm^{-1}), sugerindo que os ânions picrato estão coordenados de formas diferentes mas, pelos menos em parte, eles estão coordenados aos íons lantanídeos através do átomo de oxigênio do grupo fenólico e um átomo de oxigênio de um dos grupos orto-nitro. Bandas ν_{sNO_2} (~1366, 1335 cm^{-1}) também apresentaram deslocamentos das frequências, característicos desse tipo de coordenação²²⁻³⁰. Estes dados corroboram os resultados obtidos das medidas de condutância eletrolítica molar.

A Tabela 5.2. mostra algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas para os compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e as Figuras 5.3 a 5.7 ilustram os espectros de absorção na região do infravermelho de alguns compostos de adição representativos da série e também o espectro da leucina.

Tabela 5.1. Valores calculados e experimentais das porcentagens de C, H, N, TR, água, óxidos e medidas de condutância eletrolítica molar para os compostos de adição de fórmula TR(pic)₃2Leu.5H₂O

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

TR	TR (%)		C (%)		H (%)		N (%)		H ₂ O (%)		TR ₂ O ₃ (%)		Λ _M (S cm ² mol ⁻¹) ^{d(e)}	
	calc. exp. ^a	exp. ^b	calc. exp.	exp.	calc. exp.	exp.	calc. exp.	exp.	calc. exp. ^b	exp.	calc. exp. ^b	exp.		
La	11,8	11,3	10,6	30,6	30,0	3,6	3,5	13,1	13,0	7,7	7,7	13,9	12,4	63 (15)
Ce	11,9	11,9	11,6	30,6	30,5	3,6	3,6	13,1	12,9	7,7	7,7	14,6	14,3	49
Pr	12,0	12,3	11,3	30,6	30,5	3,5	3,9	13,1	13,2	7,6	7,6	13,3	13,7	53 (17)
Nd	12,2	12,3	12,3	30,5	30,0	3,6	3,5	13,0	13,0	7,6	7,7	14,2	14,0	50
Sm	12,7	12,7	12,9	30,3	29,0	3,5	3,1	13,0	13,3	7,6	7,6	14,7	15,0	34 (11)
Eu	12,8	12,3	12,9	30,3	30,4	3,6	3,8	13,0	12,9	7,6	7,7	14,8	15,0	62
Gd	13,2	13,2	13,4	30,2	31,0	3,6	3,8	12,9	12,4	7,5	7,6	15,2	15,5	66
Tb	13,3	13,6	12,8	30,5	30,0	3,5	3,4	12,9	12,3	7,5	8,0	15,6	15,0	67
Dy	13,5	13,9	13,4	30,0	30,6	3,6	3,6	12,8	12,8	7,5	7,6	15,6	15,4	74
Ho	13,7	13,5	14,0	30,0	29,4	3,5	3,5	12,8	12,0	7,5	7,8	15,7	16,0	79
Er	13,9	13,4	13,5	30,0	30,8	3,5	3,6	12,8	12,5	7,5	7,6	15,9	15,4	80 (21)
Tm	14,0	14,1	13,8	29,9	30,0	3,5	3,5	12,8	12,8	7,5	7,5	16,0	15,8	84
Yb	14,3	14,1	14,3	29,8	30,1	3,5	3,7	12,7	12,5	7,4	7,1	16,3	16,3	87
Lu	14,4	14,6	13,0	29,7	30,0	3,5	3,9	12,7	12,3	7,4	7,7	16,4	14,8	89
Y	7,9	7,7	8,4	32,0	32,9	3,8	4,1	13,7	13,3	8,0	8,2	10,0	10,7	68

^atitulação complexométrica com EDTA ^btermogravimetria (TG) °CeO₂, Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇ °acetona °nitrometano

^atitulação complexométrica com EDTA ^btermogravimetria (TG) ^cCeO₂, Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇ ^dacetona ^enitrometano

BIBLIOTEC A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Figura 5.3. Espectro de absorção na região do infravermelho da L-leucina, obtido utilizando pastilhas de KBr

Figura 5.4. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr

Figura 5.5. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr

Figura 5.6. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr

Figura 5.7. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Y(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, registrado em KBr

Tabela 5.2. Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, L-leucina (Leu) e dos complexos $\text{TR(pic)}_3\cdot 2\text{Leu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{NH})$
Ac. pícrico	1600, 1535	1344, 1314	920	1274	3106	-	-	-
L-Leucina	-	-	-	-	-	1582	1409	3382, 3061
La	1620, 1545, 1481	1334	910, 790	1267	3409	1576	1427	3197, 3043
Ce	1612, 1561, 1484	1370, 1334	910, 798	1271	3373	1561	1433	3201, 3043
Pr	1623, 1552, 1490	1367, 1336	913, 790	1272	3382	1574	1432	3195, 3035
Nd	1622, 1552, 1491	1366, 1336	913, 790	1272	3393	1573	1432	3209, 3037
Sm	1625, 1552, 1490	1367, 1333	912, 790	1273	3392	1570	1432	3201, 3040
Eu	1623, 1552, 1491	1367, 1334	914, 790	1272	3408	1573	1432	3182, 3033
Gd	1622, 1552, 1490	1361, 1338	912, 789	1273	3399	1552	1432	3195, 3026
Tb	1618, 1531, 1486	1369, 1335	908, 794	1273	3384	1562	1436	3195, 3037
Dy	1620, 1551, 1491	1366, 1335	913, 790	1272	3387	1573	1432	3196, 3033
Ho	1618, 1551, 1493	1366, 1335	913, 791	1272	3380	1574	1432	2181, 3033
Er	1615, 1551, 1499	1365, 1337	914, 790	1272	3384	1575	1432	3185, 3032
Tm	1620, 1551, 1492	1366, 1335	913, 790	1272	3391	1575	1432	3190, 3033
Yb	1622, 1552, 1491	1366, 1334	914, 790	1272	3392	1576	1432	3195, 3035
Lu	1622, 1552, 1491	1365, 1334	914, 790	1273	3387	1577	1432	3189, 3033
Y	1623, 1552, 1491	1366, 1334	913, 790	1273	3393	1574	1432	3195, 3032

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico

5.3.6. Difratogramas de raios X (método do pó)

Os difratogramas dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$) foram obtidos no difratômetro Miniflex da Rigaku, nas mesmas condições utilizadas para os compostos citados nos Capítulos anteriores.

Comparando os difratogramas dos compostos de adição entre si e levando em conta os valores das posições angulares (2θ), distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos mesmos, sugere-se a existência de três séries isomorfos. A primeira série corresponde aos compostos dos elementos $\text{La} - \text{Nd}$ (Fig. 5.8 e Tab. 5.3), a segunda Tb e Gd (Fig. 5.9 e Tab. 5.4) e a terceira $\text{Ho} - \text{Lu}$ e Y (Fig. 5.10 e Tab. 5.6). Os compostos de Sm , Eu e Dy (Fig. 5.11 e Tab. 5.5) não são isomorfos entre si e também não pertencem a nenhuma série citada.

Figura 5.8. Difrátogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{La} - \text{Nd}$)

Figura 5.9. Difratomogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Gd e Tb)

Figura 5.10. Difratomogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Ho – Lu e Y)

Figura 5.11. Difratomogramas de raios X (método pó) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{Sm}, \text{Eu}$ e Dy)

Tabela 5.3. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR} = \text{La} - \text{Nd}$)

La			Ce			Pr			Nd		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
100	5,8	15,2	100	5,9	15,0	100	5,9	15,0	100	6,1	14,8
19	15,4	5,7	41	15,6	5,7	28	15,7	5,6	10	15,2	5,8
16	16,9	5,2	18	16,9	5,2	15	16,3	5,4	16	17,0	5,2
18	18,3	4,8	21	18,3	4,8	14	18,3	4,8	13	18,1	4,8
20	23,1	3,8	28	23,0	3,9	21	23,1	3,8	16	23,3	3,8
23	26,9	3,3	23	26,9	3,3	15	26,2	3,4	16	26,6	3,3
17	28,6	3,1	25	28,7	3,1	14	28,7	3,1	15	28,3	3,1
20	39,3	2,3	18	41,0	2,2	15	39,5	2,3	10	39,1	2,2
19	41,7	2,1	18	41,8	2,1	13	42,0	2,1	10	41,8	2,1

Tabela 5.4. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos $TR(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ ($TR = Gd$ e Tb)

Gd			Tb		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
100	5,9	14,9	100	5,9	14,7
49	6,3	14,0	46	6,3	13,9
42	17,1	5,1	37	17,1	5,1
41	17,4	5,1	41	17,5	5,1
30	21,4	4,1	32	21,5	4,1
22	23,5	3,9	36	23,2	3,8
24	25,1	3,5	40	25,1	3,5
26	26,1	3,4	25	26,2	3,4
23	42,4	2,1	21	44,0	2,0

Tabela 5.5. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos $TR(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ ($TR = Sm, Eu$ e Dy)

Sm			Eu			Dy		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
67	5,8	15,2	100	6,3	14,1	100	6,1	14,6
75	5,9	15,0	61	16,0	5,5	94	6,7	13,1
100	6,2	14,3	66	17,4	5,1	40	11,0	8,0
32	10,4	8,5	84	17,6	5,0	59	17,1	5,2
52	17,4	5,1	40	18,7	4,7	60	17,2	5,2
51	17,5	5,1	42	21,7	4,1	44	20,7	4,3
38	20,0	4,4	43	23,6	3,8	37	27,6	3,2
30	37,9	2,3	39	27,2	3,3	35	38,3	2,3
31	53,4	1,7	41	29,2	3,0	33	49,7	1,8

Tabela 5.6. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $TR(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ ($TR = Ho - Lu$ e Y)

Ho			Er			Tm			Yb			Lu			Y		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
44	6,0	14,8	55	5,9	15,1	48	6,1	14,4	47	6,1	14,5	37	6,0	14,7	31	6,0	14,8
100	6,6	13,4	100	6,5	13,5	100	6,8	13,1	100	6,7	13,1	100	6,6	13,2	100	6,6	13,3
29	10,9	8,1	25	10,9	8,1	24	10,9	8,1	26	10,9	8,1	42	11,0	8,0	25	11,0	8,0
33	16,9	5,2	31	16,9	5,2	51	16,9	5,2	46	16,9	5,2	33	16,7	5,3	23	16,7	5,3
32	17,0	5,2	34	16,9	5,2	55	17,1	5,2	63	17,1	5,2	70	17,1	5,2	35	17,0	5,2
32	20,5	4,3	21	20,4	4,3	33	20,0	4,4	39	20,7	4,3	52	20,6	4,3	30	20,5	4,3
21	21,7	4,1	18	21,7	4,1	41	21,7	4,1	40	21,6	4,1	42	21,5	4,1	18	21,4	4,1
26	27,2	3,2	28	27,3	3,3	36	27,3	3,2	34	27,3	3,3	74	27,4	3,3	38	27,2	3,3
18	29,3	3,0	15	29,4	3,0	25	29,5	3,0	29	29,5	3,0	41	29,5	3,0	15	29,3	3,0

5.3.7. Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

O espectro de absorção na região do visível do composto de neodímio no estado sólido (Fig. 5.12), foi registrado à temperatura ambiente na região 560 - 605 nm, correspondente às transições hipersensíveis $^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$. De acordo com o descrito no Capítulo 3 item 3.3.6.8 foi obtido o baricentro ($G^{2S+1}L_J$), em cm^{-1} , deste complexo e utilizando o valor encontrado e o da matriz de fluoreto de lantânio dopado com Nd^{3+} (item 3.3.6.7) foi calculado o parâmetro nefelauxético (β) (Eq.3.3) e através deste obteve-se o fator de covalência ($b^{1/2}$) (Eq. 3.5) e o parâmetro de Sinha (δ) (Eq. 3.6). Os valores obtidos para esses parâmetros (Tab. 5.7) sugerem que este composto possui caráter covalente baixo. É importante ressaltar que, como já mencionado nos Capítulos anteriores, não foi possível obter o baricentro da transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, porque o ânion picrato absorve fortemente nesta região.

Tabela 5.7. Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, à temperatura ambiente ($\cong 294 \text{ K}$)

G_{composto}	G_{matriz}	β	$b^{1/2}$	δ
17176	17329	0,991	0,067	0,91

Figura 5.12. Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido no estado sólido à temperatura ambiente

5.3.8. Espectros de excitação, emissão e tempo de vida do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Os espectros de emissão e excitação do composto de európio no estado sólido foram obtidos utilizando o equipamento descrito no item 4.3.7.

O espectro de excitação registrado na região de 250 - 590 nm, à temperatura ambiente e máximo de emissão fixado em 613 nm apresenta, assim como os espectros dos complexos citados nos capítulos anteriores, uma banda larga nesta região, referente à absorção do ânion picrato. São observadas também, bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f$ as quais estão sobrepostas à banda larga do ânion picrato (Fig. 5.13).

Os espectros de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, foram obtidos excitando-o com radiação eletromagnética de comprimento de onda de 394 nm e registrados na faixa de 560 a 720 nm. Os espectros obtidos à temperatura ambiente e 77K são exibidos nas Figuras 5.14 e 5.15, respectivamente. Verifica-se que o espectro obtido a 77 K apresenta as mesmas características espectrais que o espectro à temperatura ambiente, exceto quanto à largura menor das bandas. Como pode ser observado nos espectros, as bandas correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) aparecem e analisando-as, averigua-se que a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é maior que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, evidenciando uma ausência de centro de simetria do composto. Segundo Porcher e Caro³¹ a existência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que somente as simetrias C_n , C_{nv} e C_s são possíveis. Porém como os picos são largos (a largura à meia altura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é aproximadamente 40 cm^{-1}) fica difícil a atribuição de uma dessas simetrias. Esses picos largos e o comportamento biexponencial das curvas de decaimento evidenciam existência de mais de uma espécie de európio envolvido no sistema^{32,33}.

Os tempos de vida da luminescência do nível $^5\text{D}_0$, obtidos a partir das curvas de decaimento do composto no estado sólido, registradas a 298 K (Fig. 5.16) e 77 K (Fig. 5.17) são: $\tau_1 = 83,8 \mu\text{s}$ e $\tau_2 = 334,5$ (298K); $\tau_1 = 401,0 \mu\text{s}$ e $\tau_2 = 1284,8 \mu\text{s}$ (77K).

Figura 5.13. Espectro de excitação do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$

Figura 5.14. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente (298K), $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 5.15. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77K, $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 5.16. Curva de decaimento radiativo da emissão originada em $^5\text{D}_0$ do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrada à temperatura ambiente

Figura 5.17. Curva de decaimento radiativo da emissão originada em 5D_0 do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrada a 77K

5.3.9. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento descrito no item 3.3.6.11.

O espectro do composto de gadolínio no estado sólido (Fig. 5.18) foi registrado na faixa de 418 – 720 nm a 77K, com excitação monitorada a 350 nm. Assim como os outros compostos de gadolínio citados neste trabalho, este mostra uma banda larga oriunda da fosforescência do ânion picrato. A posição atribuída ao estado tripleto do ânion picrato neste complexo é 18975 cm^{-1} considerando a banda de emissão máxima do composto. Porém, considerando uma condição de menor energia (“zero fônon”), o valor encontrado é próximo de 15552 cm^{-1} .

Figura 5.18. Espectro de emissão do composto $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado a 77K, $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

O espectro do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido (Fig. 5.19), registrado na faixa de 415 – 720 nm à temperatura ambiente (298 K), assim como nos complexos de térbio com os outros aminoácidos já citados, apresenta somente uma banda larga devido à fosforescência do ânion picrato.

Figura 5.19. Espectro de emissão do composto $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, registrado à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$

5.3.10. Análise térmica

O estudo do comportamento térmico dos complexos e da leucina foi realizado utilizando a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG/DTG foram obtidas utilizando uma termobalança Shimadzu, modelo TG-50, na faixa 25 a 900 °C. As curvas DSC foram obtidas utilizando-se célula calorimétrica Shimadzu, modelo DSC-50, na faixa 25 a 500 °C.

5.3.10.1. Análise térmica do ligante (L-leucina)

As curvas TG/DTG e DSC apresentadas na Figura 5.20, foram obtidas utilizando razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹, TG e 100 mL min⁻¹, DSC), cadinho de platina com massa de amostra de 4,7 mg para a obtenção da curva TG e cápsula de alumínio parcialmente fechada com massa de 1,3 mg para a curva DSC. Ao analisar as curvas TG/DTG observa-se que a perda de massa de 100% ocorre em uma única etapa com temperatura inicial extrapolada 243 °C (T_{onset}) e $T_{pico} = 291$ °C. A curva DSC, em concordância com as curvas TG/DTG, apresenta um pico endotérmico com $\Delta H = 146,7$ kJ mol⁻¹ e $T_{pico} = 283$ °C. Analisando o perfil dessas curvas verifica-se que se trata de uma sublimação do aminoácido, sendo esse efeito confirmado através do teste visual, onde o aminoácido foi aquecido em cadinho sobre uma chama. Esse pequeno pico exotérmico que aparece na curva DSC na temperatura de 340 °C é referente à decomposição do aminoácido. O mesmo não é evidenciado na curva TG com perda de massa, devido ao fato de na termogravimetria a curva ser obtida em cadinho aberto e a curva DSC em cápsula parcialmente fechada. Portanto, parte do aminoácido é retido na tampa da cápsula, decompondo-se posteriormente. Esse fato foi confirmando também, obtendo-se a curva DSC em cápsula aberta. Nesta curva, como podemos observar na Figura 5.21, o pico exotérmico não aparece e o pico endotérmico apresenta um valor de variação de entalpia igual ao obtido da curva com cápsula parcialmente fechada ($\Delta H = 146,7$ kJ mol⁻¹).

Figura 5.20. Curvas TG/DTG e DSC da L-leucina, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1} , TG e 100 mL min^{-1} , DSC), cadinho de platina e massa de amostra de 4,7 mg (TG), cápsula de alumínio parcialmente fechada e massa de 1,3 mg (DSC)

Figura 5.21. Curva DSC da L-leucina, obtida utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}), cápsula de alumínio aberta com massa de 1,0 mg

5.3.10.2. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) dos complexos TR(pic)₃.2Leu.5H₂O

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas utilizando razão de aquecimento de 2 e 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio (50 mL min⁻¹), cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg (10 °C min⁻¹) e 2 mg (2 °C min⁻¹). A massa utilizada é pequena devido a os compostos serem explosivos.

Em virtude de as curvas obtidas a 10 °C min⁻¹ (Fig. 5.22), para todos os compostos, não apresentarem os eventos de perda de massa bem definidos, foram obtidas as curvas TG/DTG utilizando razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹ (Fig. 5.23).

Ao analisar as curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 2 e 10 °C min⁻¹, observa-se que os compostos apresentam comportamentos térmicos semelhantes.

Nas curvas TG/DTG obtidas a 2 °C min⁻¹ (Fig. 5.23) para o composto de érbio (representando a série de compostos), observa-se que a decomposição térmica se dá em cinco etapas de perda de massa bem definidas até 550 °C. A primeira etapa na faixa de temperatura 25 – 140 °C, ocorre com uma perda de massa de 7,6% e corresponde à eliminação de cinco moléculas de água de cristalização; tal fato foi confirmado, aquecendo o composto até 145 °C, resfriando-o à temperatura ambiente; depois de um tempo (~ 30 min) que esse composto estava exposto ao ar, foi novamente aquecido até 145 °C e verificou-se que este reabsorveu as moléculas de água. As quatro etapas seguintes correspondem à decomposição do composto com formação do respectivo óxido a 900 °C. Através de cálculos efetuados, sugerimos que o segundo evento que ocorre na faixa 140 – 242 °C, com perda de massa de 17%, seja referente à eliminação de uma molécula de picrato (C₆H₂N₃O₇); o terceiro evento na faixa 242 – 320 °C, eliminação de duas moléculas do ligante (C₆H₁₃NO₂), com perda de massa de 22,4%; o quarto evento (320 – 396 °C) corresponde à eliminação de mais uma molécula de picrato, com perda de massa de 18,8% e o último evento (396 – 900 °C), eliminação da última molécula de picrato com 18,8% de perda de massa. Esses intermediários não foram analisados por outras técnicas, a fim de identificá-los, devido à massa

utilizada para os ensaios ser muito pequena, em virtude da instabilidade desses compostos (são explosivos).

As etapas de decomposição para os demais compostos ocorrem de forma similar às do composto de érbio. Esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos da análise elementar, condutância e infravermelho.

Os dados extraídos das curvas (temperatura de pico, variação de massa e entalpia) de todos os compostos, utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (TG) e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (DSC) encontram-se relacionados na Tabela 5.8. As curvas são apresentadas no Apêndice C.

Foram obtidas também, curvas TG/DTG utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}). As curvas obtidas sob atmosfera de ar e nitrogênio são semelhantes entre si, não sendo encontradas alterações significativas entre as mesmas, ocorrendo apenas um leve deslocamento das temperaturas para pontos mais baixos em decorrência da influência da atmosfera de ar (Fig. 5.24).

Figura 5.22. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar (50 mL min^{-1}) e cadinho de platina com massa de amostra de 1,6 mg

Figura 5.23. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atm. ar (50 mL min^{-1}) (TG) e N_2 (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina e massa de amostra de 2,3 mg (TG), cápsula de alumínio parcialmente fechada e massa de 1,6 mg (DSC)

Figura 5.24. Curvas TG do complexo $\text{Pr(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar e N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $\sim 1,5\text{ mg}$

5.3.10.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram obtidas utilizando razões de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Fig. 5.23) e $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Apêndice C), atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}), cápsula de alumínio parcialmente fechada e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg. Os eventos observados na curva DSC (Fig. 5.23, como representativo da série) do composto de érbio obtida utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ estão em concordância com os dados obtidos na termogravimetria. A curva DSC mostra um evento endotérmico na faixa de temperatura $25 - 140\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à remoção das moléculas de água e três eventos exotérmicos, correspondentes a decomposição dos compostos. As temperaturas dos picos da desidratação e decomposição e as respectivas energias envolvidas (ΔH) são apresentadas na Tabela 5.8.

Vale ressaltar que as curvas DSC dos demais compostos são semelhantes à curva do composto de érbio e que a utilização de razões de aquecimento de 2 e $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para obtenção dessas curvas não altera o perfil das mesmas. Por isso a razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ foi utilizada para obtenção das curvas dos demais compostos que serão apresentadas no Apêndice C.

5.3.10.4. Análise dos resíduos

Os resíduos da decomposição térmica dos complexos de leucina foram obtidos como descrito para os compostos com os aminoácidos já citados nos capítulos anteriores. Os difratogramas desses resíduos foram comparados com os difratogramas obtidos dos respectivos óxidos comerciais (99,9%), calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e verifica-se que os mesmos são muito semelhantes, indicando que se trata da mesma substância e em concordância com os valores calculados a partir dos dados da termogravimetria (Tab. 5.1). Nas Figuras 5.25 a 5.28 são mostrados os difratogramas de raios X dos resíduos da decomposição térmica dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR = Pr e Er), representando a série de compostos, e dos óxidos padrões (Pr_6O_{11} e Er_2O_3).

Figura 5.25. Difratoograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900 °C em mufla

Figura 5.26. Difratoograma de raios X do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) padrão (99,9% de pureza), calcinado em mufla a 900 °C

Figura 5.27. Difratoograma de raios X do resíduo da decomposição térmica do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtido a 900°C em mufla

Figura 5.28. Difratoograma de raios X do óxido de érbio (Er_2O_3) padrão (99,9% de pureza), calcinado em mufla a 900°C

Tabela 5.8. Resultados obtidos das curvas TG/DTG^a e DSC^b para os compostos TR(pic)₃.2Leu.5H₂O

TR	Etapa 1 25 – 130 °C				Etapa 2 170 – 240 °C				Etapa 3 240 – 320 °C				Etapa 4 ^c 320 – 400 °C				Etapa 5 ^c 400 – 900 °C			
	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)
La	7,7	53	64	365	16,5	205	221	-407	26,0	283	299	-1768	13,9	353	353	-1768	23,5	401	401	-1768
Ce	7,7	43	65	217	15,1	189	209	-455	22,5	264	282	-1307	40,4	325	325	-1307	-	-	-	-
Pr	7,6	52	75	325	17,5	198	226	-514	24,2	273	294	-1307	16,4	350	350	-1307	20,7	412	412	-1307
Nd	7,7	61	75	214	27,2	196	216	-543	16,7	274	287	-461	16,4	330	330	-461	18,0	390	390	-461
Sm	7,6	55	74	367	10,5	200	245	-173	21,7	282	312	-1639	20,9	326	326	-1639	20,9	413	413	-1639
Eu	7,7	49	73	228	16,3	204	225	-473	22,4	281	296	-1252	16,6	339	339	-1252	18,7	398	398	-1252
Gd	7,6	55	74	243	16,9	201	228	-429	23,4	277	299	-1189	16,5	354	354	-1189	20,1	420	420	-1189
Tb	8,0	62	70	199	17,0	205	230	-390	22,8	283	303	-1371	18,1	352	352	-1371	19,1	424	424	-1371
Dy	7,6	56	79	203	16,7	205	231	-427	24,1	279	301	-1191	17,8	358	358	-1191	17,5	432	432	-1191
Ho	7,8	62	81	292	16,9	205	228	-504	23,5	282	304	-1304	16,4	357	357	-1304	19,4	421	421	-1304
Er	7,6	66	79	295	17,0	207	226	-447	22,4	284	299	-1141	18,8	356	356	-1141	18,8	431	431	-1141
Tm	7,5	59	83	235	17,4	206	230	-517	23,9	280	305	-1361	17,9	358	358	-1361	17,5	432	432	-1361
Yb	7,1	61	78	275	17,9	204	227	-477	22,8	279	300	-1134	18,0	363	363	-1134	17,9	450	450	-1134
Lu	7,7	63	78	227	17,4	203	227	-408	22,8	278	303	-1158	18,4	361	361	-1158	18,9	443	443	-1158
Y	8,2	60	84	240	18,4	202	225	-432	25,6	279	300	-1074	18,2	352	352	-1074	18,9	428	428	-1074

^a razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹, ^b razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, T = temperatura de pico, ^c pico não foi observado no DSC

5.4. Referências

1. Lehninger, A. L.; *Bioquímica*; Tradução: Magalhães, J. R.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1976, vol.1, cap. 4.
2. Lehninger, A. L.; *Princípios de Bioquímica*; Tradução: Simões, A. A.; Lodi, W. R.; Sarvier, 2002, cap. 5.
3. Lyle, S. J.; Rahman, M. M.; *Talanta* **1963**, 10, 1177.
4. Werner, A.; Miolati, A. Z.; *Phys. Chem.* **1893**, 12, 35.
5. Geary, W. J.; *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
6. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Ganabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
7. Rosado, M. T.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R.; *Vibrational Spectrosc.* **1998**, 16, 35.
8. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A. Wiley Interscience Publication: USA, 1978.
9. Barlow, S. M.; Kitching, K. J.; Haq S.; Richardson, N. V.; *Surface Science* **1998**, 401, 322.
10. Devereux, M.; Jackman, M.; McCann, M.; Casey, M.; *Polyhedron* **1998**, 153.
11. Condrate, R. A.; Nakamoto, K.; *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2590.
12. Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4528.
13. Jian-Hua, Z.; Hong-Gou, L.; Bem-Gao, J.; Zhao-He, Y.; *J. Thermal Anal.* **1993**, 39, 1431.
14. Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2743.
15. Indrasenan, P.; Lakshmy, M.; *Indian J. Chem.* **1997**, 36A, 998.
16. Torres, J.; Kremer, C.; Kremer, E.; Domínguez, S; Mederos, A.; Arrieta, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 335, 175.
17. Watt, G. W.; Knifton, J. F.; *Inorg. Chem.* **1967**, 6 1010.
18. Epp, A.; *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1283.
19. Amrallah, A. H.; Abdalla, N. A.; El-Haty, E. Y.; *Talanta* **1998**, 46, 491.
20. Greenstein, J. P.; *Chemistry of the Amino Acids*; Wiley: New York, 1961, vol. 2.
21. Barth A.; *Progress in Biophys. Mol. Biol.* **2000**, 74, 141.
22. Yongchi, T.; Yingquiu, L.; Jiazan, N.; *J. Mol. Sci.* **1987**, 5, 83.
23. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; Araújo, M. P. B. M.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd* **2002**, 344, 75.
24. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; da Silva S. M.; Matos, J. R.; Isolani, P. C.; Vicentini, G. *J. Sol. State Chem.* **2003**, 171, 212.
25. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Del Pra A.; Bombieri, G. *Acta Cryst.* **1994** C50, 1458.

26. Vicentini, G.; Zinner, L.B.; Zinner, K.; *Koord. Khim.* **1991**, *17*, 422.
27. Jardino, S. A.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 91.
28. Marinho, E. P.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Zukerman-Schpector, J.; Zinner, K.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *303*, 116.
29. Ayala, J. D.; Vicentini, G.; Bombieri, G.; *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 357.
30. Miranda Jr., P.; Zukerman-Schpector J.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 141.
31. Porcher, P.; Caro, P.; *Seminaires de Chimie de L'état Solide* **1972**, *5*, 141.
32. Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Legendziewicz, J.; Glowiak, T.; *J. Alloys Compd* **1998**, *275* 852.
33. Gawryszewska, P. P.; Jerzykiewicz, L.; Sobota, P.; Legendziewicz, J.; *J. Alloys Compd* **2000**, *300*, 275.

Capítulo 6

6. Conclusões Finais

6.1. Referências

6. Conclusões Finais

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Neste trabalho realizou-se um estudo envolvendo a interação de picratos de terras raras (III) com os aminoácidos L-arginina (Arg), L-lisina (Lys) e L-leucina (Leu), dando continuidade ao trabalho iniciado no mestrado^{1,2}, onde foi estudada a interação desses sais com o aminoácido glicina (Gly).

No presente estudo novas rotas de sínteses foram desenvolvidas para a preparação dos compostos de adição e foi verificado que dentre todos os aminoácidos envolvidos na investigação, as sínteses dos compostos com glicina e L-arginina foram as mais simples. Este fato pode ser atribuído ao tamanho da molécula e também à basicidade. A glicina, mesmo possuindo ponto isoelétrico ($pI=5,97$) praticamente igual ao da L-leucina ($pI=5,98$), é o aminoácido de estrutura mais simples, não apresenta centro quiral e além disso, é muito pequeno, por isso a facilidade na formação dos novos compostos. A L-arginina, apesar de ser o maior dos aminoácidos em estudo, é o que apresenta maior basicidade ($pI=10,76$) na qual facilita a precipitação com as terras raras, pois esses elementos têm preferência para reagirem em meio básico. A síntese dos compostos com L-lisina que também tem uma basicidade alta ($pI=9,74$), levando em conta alguns cuidados que foram citados no Capítulo 4, não se mostrou difícil. Porém, a síntese com o aminoácido L-leucina foi a mais complicada, sendo que a precipitação só ocorre depois de vários dias e com agitação constante do sistema. Esta dificuldade pode estar relacionada ao tamanho da molécula e à basicidade da mesma. É importante ressaltar que a dificuldade de formação dos complexos é devida também, aos aminoácidos atuarem como ligantes neutros, tendo que competir com o contra íon (ânion picrato) que está fortemente ligado ao íon terra rara e as moléculas de água.

Os compostos com arginina e lisina apresentam a mesma fórmula geral, $TR(pic)_3.2AA.2H_2O$ ($TR = La - Lu$ e Y , $AA = Leu$ e Arg) e mostram a mesma solubilidade, aparentemente, são parcialmente solúveis em água e insolúveis em etanol, metanol, acetonitrila e nitrometano. Tais semelhanças podem ser atribuídas às suas basicidades; ambos pertencem ao mesmo grupo na classificação dos aminoácidos, com grupos R carregados positivamente (básicos). Já os compostos com a leucina, $TR(pic)_3.2Leu.5H_2O$ ($TR = La - Lu$ e Y), se assemelham mais aos compostos da glicina, $TR(pic)_3.2Gly.xH_2O^{1,2}$ ($TR = La - Lu$

e Y; $x = 5$ para os compostos La – Eu e $x = 4$ para Gd – Lu e Y), ambos são solúveis em água e acetona e apresentam comportamento de não eletrólitos. Esses dois aminoácidos também pertencem ao mesmo grupo, grupo R não-polares e alifáticos, por isso mostrando comportamento análogo.

Com relação à coordenação desses aminoácidos ao íon terra rara, todos se comportam da mesma forma, coordenam através do nitrogênio do grupo amino do carbono α . O grupo carboxílico não está envolvido na coordenação com o metal e a coordenação dos ânions picratos ao íon terra rara, pelo menos em parte, em todos os compostos de adição, ocorre de forma bidentada, através do átomo de oxigênio do grupo fenólico e um átomo de oxigênio de um dos grupos orto-nitro. A presença de água em todos os compostos foi verificada através dos espectros de absorção na região do infravermelho e também através da análise elementar e térmica.

Através dos parâmetros nefelauxéticos (β), fator de covalência ($b^{1/2}$) e parâmetro de Sinha (δ), obtidos a partir dos espectros de absorção na região do visível dos compostos de neodímio, foi possível verificar que as interações metal-ligante são de baixo caráter covalente, sendo o composto com o aminoácido lisina o mais iônico e com a glicina^{1,2} o menos iônico (Fig. 6.1).

Figura 6.1. Comparação dos parâmetros obtidos dos espectros de absorção na região do visível dos compostos de neodímio

As características espectrais e o comportamento biexponencial dos compostos de európio evidenciaram a presença de mais de um ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , sugerindo que os compostos podem formar estruturas poliméricas.

Esses dados estão em concordância com os vários trabalhos sobre aminoácidos e terras raras encontrados na literatura³⁻¹⁸. Entretanto, o que os diferenciam é o modo de coordenação. Nos compostos descritos na literatura, na maioria das vezes, os aminoácidos estão coordenados ao íon terra rara através do oxigênio do grupo carboxílico ou através de ligações bidentadas, a coordenação se dá por um oxigênio ou ambos do grupo carboxílico e pelo nitrogênio do grupo amino. Já nos compostos apresentados neste estudo, com base nos resultados de infravermelho, os aminoácidos estão coordenados ao íon terra rara através do átomo de nitrogênio do grupo amino do carbono α e os grupos carboxílicos, como já mencionado, não estão envolvidos na coordenação com o metal, fato esse inédito em complexos entre terras raras e aminoácidos. A confirmação desse tipo de ligação seria possível através da difração de raios X método do monocristal, mas apesar de várias tentativas, não obtivemos sucesso na obtenção de monocristais.

O estudo do comportamento térmico dos compostos a partir das curvas TG/DTG e DSC mostrou que o processo de decomposição térmica dos compostos com os quatro aminoácidos é distinto, porém dentro de cada série a decomposição ocorre de forma similar; observa-se também, que os compostos com o aminoácido lisina são os mais estáveis e aqueles com glicina^{1,2} os menos estáveis. Esses dados estão em concordância com os parâmetros obtidos dos espectros de absorção na região do visível para os compostos de neodímio. A lisina, como é um aminoácido básico (pI= 9,74) forma compostos mais iônicos, portanto mais estáveis. A arginina também possui ponto isoelétrico alto, mas como é um aminoácido maior, sua estabilidade é diminuída devido ao impedimento estérico. A leucina e a glicina^{1,2} que possuem uma basicidade menor formam compostos com um caráter covalente maior e por isso podem ser menos estáveis.

6.1. Referências

1. Martins, T. S.; Síntese, Caracterização e Estudo Térmico dos Complexos de Picratos de Lantanídeos Hidratados com Glicina, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-USP, São Paulo, 2001.
2. Martins, T. S.; Araújo, A. A. A.; Araújo, M. P. B. M.; Isolani, P. C.; Vicentini, G.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 75.
3. Gawryszewska, P. P.; Jerzykiewicz, L.; Sobota, P.; Legendziewicz, J.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 300-301, 275.
4. Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Legendziewicz, J.; Glowiak, T.; *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 852.
5. Torres, J.; Kremer, C.; Kremer, E.; Domínguez, S.; Mederos, A.; Arrieta, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 335, 175.
6. Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2743.
7. Glowiak, T.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; Gawryszewska, P.; *Polyhedron* **1996**, 15, 2939.
8. Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Legendziewicz, J.; Glowiak, T.; *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 852.
9. Cong-Ngoan, D.; Glowiak, T.; Legendziewicz, J.; *J. Less-Common Metals* **1988**, 136, 339.
10. Legendziewicz, J.; Ciunik, Z.; Gawryszewska, P.; Sokolnicki, J.; *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 372.
11. Csöreg, I.; Kierkegaard, P.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; *Acta Chem. Scand.* **1987**, A41, 453.
12. Aparna, K.; Krishnamurthy, S. S.; Nethaji, M.; Balaram, P.; *Polyhedron* **1997**, 16, 507.
13. Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 79, 281.
14. Aparna, K.; Krishnamurthy, S. S.; Nethaji, M.; *Polyhedron* **1994**, 13, 2993.
15. Csöreg, I.; Czugler, A.; Kierkegaard, P.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; *Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 735.
16. Legendziewicz, J.; Glowiak, T.; Huskowska, E.; *Polyhedron* **1989**, 8, 2139.
17. Legendziewicz, J.; Glowiak, T.; Huskowska, E.; Ngoan, D. C.; *Polyhedron* **1988**, 7, 2495.
18. Legendziewicz, J.; *J. Alloys Compd.* **2000**, 300-301, 71.

Apêndice A

Apêndice A. Curvas TG/DTG e DSC dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR= Ce-Lu e Y) obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e nitrogênio (DSC) (50 mL min^{-1})

Figura A1. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Figura A2. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,3 mg

Figura A3. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura A4. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,3 mg

Figura A5. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,0 mg

Figura A6. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura A7. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,6 mg

Figura A8. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,6 mg

Figura A9. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,4 mg

Figura A10. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,6 mg

Figura A11. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura A12. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,6 mg

Figura A13. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura A14. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (TG/DTG) e N_2 (DSC) (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt (TG/DTG), cápsula Al (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Apêndice B

Apêndice B. Curvas TG/DTG e DSC dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TR= La-Yb e Y) obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG/DTG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC)

Figura B1. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 0,8 mg

Figura B2. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,0 mg

Figura B3. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura B4. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,0 mg

Figura B5. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Figura B6. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,4 mg

Figura B7. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg

Figura B8. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,0 mg

Figura B9. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Dypic})_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Figura B10. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Ho(pic)}_3.2\text{Lys}.2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,1 mg

Figura B11. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 0,9 mg

Figura B12. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 0,9 mg

Figura B13. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $1,2\text{ mg}$

Figura B14. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Lys} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $0,9\text{ mg}$

Apêndice C

Apêndice C. Curvas TG/DTG e DSC dos compostos $\text{TR}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TR= La-Lu e Y) obtidas utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de 2 e $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (TG/DTG); atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (DSC)

Figura C1. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Figura C2. Curvas TG/DTG do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2 mg

Figura C3. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Figura C4. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 1,9 mg

Figura C5. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Pr(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,4 mg

Figura C6. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Pr(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de 2°C min^{-1} , atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,2 mg

Figura C7. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,1 mg

Figura C8. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,15 mg

Figura C9. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,0 mg

Figura C10. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de 2°C min^{-1} , atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,0 mg

Figura C11. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $1,2\text{ mg}$

Figura C12. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $2,1\text{ mg}$

Figura C13. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $1,0\text{ mg}$

Figura C14. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $2,0\text{ mg}$

Figura C15. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $0,9\text{ mg}$

Figura C16. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $2,15\text{ mg}$

Figura C17. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,2 mg

Figura C18. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,2 mg

Figura C19. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,6 mg

Figura C20. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,4 mg

Figura C21. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $1,6\text{ mg}$

Figura C22. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Er(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $2,3\text{ mg}$

Figura C23. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,4 mg

Figura C24. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,2 mg

Figura C25. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $1,5\text{ mg}$

Figura C26. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $1,9\text{ mg}$

Figura C27. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente $1,0\text{ mg}$

Figura C28. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de $2,2\text{ mg}$

Figura C29. Curvas TG/DTG e DSC do complexo $Y(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) (TG) e nitrogênio (100 mL min^{-1}) (DSC), cadinho de platina (TG), cápsula de alumínio (DSC) e massa de amostra de aproximadamente 1,1 mg

Figura C30. Curvas TG/DTG do complexo $Y(pic)_3 \cdot 2Leu \cdot 5H_2O$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), cadinho de platina e massa de amostra de 2,0 mg

PROPOSTAS PARA AMPLIAÇÃO DOS ESTUDOS

Muitos são os estudos que podem ser realizados com o objetivo de melhorar as propriedades desses compostos bem como aplicações dos mesmos. A seguir são descritas algumas propostas para estudos futuros.

1. Determinar o rendimento quântico dos compostos luminescentes preparados a fim de verificar quais são os mais luminescentes;
2. Sintetizar compostos com outros aminoácidos utilizando picratos de terras raras (III) hidratados, bem como outros sais e fazer estudos comparativos, a fim de verificar quais apresentam melhores propriedades;
3. Sintetizar os complexos variando o pH da solução e fazer estudos espectroscópicos, objetivando melhorar as propriedades luminescentes dos compostos, pois estudos já realizados com outros compostos com terras raras e aminoácidos mostraram que aumentando o pH da solução aumenta a luminescência do composto;
4. Como para aplicação dos compostos de terras raras, na maioria dos casos, exigem que eles apresentem boa estabilidade térmica e química, sugerimos, a fim de melhorar tais propriedades dos compostos obtidos neste trabalho, a incorporação dos mesmos em sílicas mesoporosas altamente ordenadas. Esses materiais mesoporosos são muito estáveis termicamente e hidrotermicamente, possuem tamanhos de poros grandes (15 a 100 Å) e áreas superficiais extremamente altas ($> 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), possuindo grande potenciais de aplicações, inclusive como suportes de várias moléculas, sendo alvo de grande interesse nas diversas áreas do conhecimento. Neste contexto, iniciamos um estudo de incorporação do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na sílica mesoporosa altamente ordenada denomina FDU-1 e nela modificada com um agente sililante, o aminopropiltrietoxissilano (APTES). Os resultados obtidos da análise elementar e térmica, espectroscopia no infravermelho, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e luminescência estão sendo interpretados.
5. O comportamento térmico dos aminoácidos, isoladamente, mostraram resultados interessantes e merecem uma atenção maior.

“Em momentos de crise, só a imaginação é mais importante que o conhecimento”

(Albert Einstein)